I612106

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I612106 B

(45)公告日： 中華民國 107 (2018) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：104114062 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C09D11/00 (2006.01)* *C09D11/02 (2014.01)*
B05D5/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/31 美國 12/415,761

(71)申請人：石原藥品股份有限公司 (日本) ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：李運鈞 LI, YUNJUN (CN)；朗德希 大衛 ROUNDHILL, DAVID MAX (US)；李雪萍 LI, XUEPING (US)；拉斯登 彼得 LAXTON, PETER B. (US)；有村英俊 ARIMURA, HIDETOSHI (JP)；亞尼夫 立維 YANIV, ZVI (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2008/0134936A1 US 2008/0286488A1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：30 共 87 頁

(54)名稱

由金屬油墨形成導體之方法

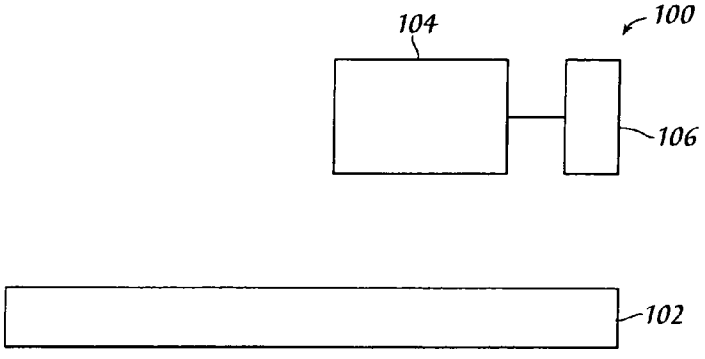
METHOD OF FORMING A CONDUCTOR FROM A METALLIC INK

(57)摘要

一種金屬油墨，其包括載劑、多種銅奈米粒子、和醇。該導電性金屬油墨可以藉由包括噴墨印刷和洩降(draw-down)印刷之方法沈積在基板上。該油墨可以經預固化和固化而在基板上形成導體。

A metallic ink including a vehicle, a multiplicity of copper nanoparticles, and an alcohol. The conductive metallic ink may be deposited on a substrate by methods including inkjet printing and draw-down printing. The ink may be pre-cured and cured to form a conductor on the substrate.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100・・・系統

102・・・基板

104・・・印刷裝置

106・・・儲存隔室

圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

由金屬油墨形成導體之方法

Method of forming a conductor from a metallic ink

相關申請案之交互參照

此申請案係 2008 年 5 月 15 日提出申請之美國專利申請案第 12/121,260 號之連續申請案，該申請案根據 35 U.S.C. §119(e)主張 2007 年 5 月 18 日提出申請之美國專利申請案第 60/938,975 號之權利，茲將此二者以引用方式納入本文中。

【技術領域】

本發明係有關於一種金屬油墨。

【先前技術】

本文係關於金屬油墨，如銅。在印刷電路板(PCB)和撓性帶連接器(flex tape connector)上的金屬導體通常是銅(Cu)線，其可層壓在 PCB 上或藉電鍍技術沉積。將銅材料作成圖案以形成組件之間的傳導線、導線和連接線之方法需要照相光微影術和被覆的銅膜之酸蝕。或者，此方法可用以在電鍍法期間內界定銅線圖案。任一情況中，用以蝕刻此銅的化學品及自此方法產生的化學廢料顯著增加所製

產品的成本。此成本因蝕刻和光圖案化(photopatterning)方法步驟的時間和人力而進一步提高。

用以在 PCB 上形成金屬導體層壓和電鍍的替代技術包括印刷此金屬線。以銀金屬爲基礎的油墨和糊存在用於噴墨印刷、網版印刷和其他印刷技術。雖然銀具高導電性且可於低溫加工，但其爲昂貴的金屬，使其於許多應用上的成本過高。

【發明內容】

發明總論

對比於銀，銅金屬係電子工業中之標準物且成本約十分之一。據此，尤其在如電子互連、無線電頻率 ID 標籤和顯示器製造法應用中，銅是銀的適當替代品。

下面的描述和圖式中闡述本發明的一或多個體系的細節。由描述、圖式和申請專利範圍將明瞭其他特徵。

詳細說明

參考圖 1，出示用以在基板 102 表面上製造導體之系統 100。此系統 100 包括能夠將金屬油墨印在基板表面上的印刷裝置 104(如噴墨印刷機)。但是，可以使用能夠印刷油墨的任何印刷裝置(如氣溶膠噴墨印刷裝置)。也可以使用其他沉積裝置。例如，金屬油墨尤其可以使用噴霧、洩降(draw-down)技術、旋轉塗佈的方式沉積。此油墨特別可以印成圖案或覆蓋基板全表面。印刷裝置 104 包括儲

存隔室 106 用以儲存待印刷的油墨溶液。或者，油墨溶液可以自外部由印刷裝置 104 的油墨來源提供。

欲自適用於噴墨印刷的金屬油墨製造以銅爲基礎的導體，油墨溶液可以製自小至足以藉噴墨頭加工的銅粒子。通常，其所包括的銅粒子的直徑爲 1 微米或更低且，在一些情況中，直徑爲 0.1 微米(100 奈米)或更低。儲存和印刷期間內，銅粒子維持在溶劑和／懸浮液中。噴墨溶液可以印在多種基板(包括非撓性無機基板(如玻璃)或撓性有機基板(如聚醯亞胺或聚乙烯))上。一些實施中，可以使用紙基板。也可以使用其他基板。

以銅爲基礎的油墨溶液印在基板表面上之後，油墨經預固化或乾燥。若油墨溶液印在聚合物基板上，則預固化於通常低於 200℃且較佳地低於 100℃的溫度進行以防止基板變化，如彈性／塑性改變、收縮、翹曲、和／或基板受損。此油墨溶液可以在空氣或其他氣體環境(如氮和氬)中固化。在惰性氣體中預固化會提高噴墨印刷系統的成本和複雜性。通常，銅粒子爲深色或黑色且吸收光，使得預固化的油墨亦具有深或黑之吸收光的顏料。此外，預固化的油墨的電阻率高。可藉由熔化而使得銅粒子熔融在一起而降低預固化的油墨的電阻率。

在印刷的金屬奈米粒子藉閃光燒結之前，印刷的圖案必須無水且沒有液體組份以防止這些液體迅速蒸發，此迅速蒸發將會在印刷的金屬奈米粒子中形成孔。此預燒結乾燥步驟可藉由令印刷的物質於溫度至高 140℃在空氣中加

熱至多 1 小時的方式進行。此溫度和時間必須儘量低，以防止金屬奈米粒子的氧化反應。使用這些預燒結條件要求金屬奈米粒子油墨的組份在這些實驗條件下具揮發性。對於在這些實驗條件下驅動迅速氧化反應的印刷材料，或保留它們的組份，可以使用其他條件以移除它們。這些包括在氮、氬或形成氣體的環境中，加熱至較高溫度，或在高真空條件下加熱。必須防止金屬油墨調合物中含括非揮發性組份，此因它們在最終金屬膜中之阻塞將會造成它們具有的電阻率比整體金屬爲高之故。欲有助於此乾燥步驟，沸點低和蒸發熱低的液體較有利，且應使用在這些條件下會完全昇華的固體。若此組份不可行，則可以使用在這些熱條件下分解成揮發性產物之化合物的替代策略。

但是，整體銅要到高於約 1000℃才會熔化。雖然直徑爲 60 奈米或更低的銅粒子的熔化溫度可以較低，但其仍遠高於適用於聚合物基板的方法溫度。此外，銅易在空氣中和於提高的溫度氧化，此會導致電阻率提高，而非降低。

欲熔融銅粒子且未過度加熱該基板或僅些微氧化或無氧化反應，預固化的膜可藉曝於來自光源(如氙燈)之強烈但短暫脈衝的光之方式光燒結。此來自光源的光因爲膜的深或黑色而被膜所吸收。因此，係膜而非基板直接被加熱。若光強度夠高(約幾焦耳 / 平方公分)且脈衝長度夠短(約 300 微秒或更低)，則轉移至預固化的膜的能量足以使得銅粒子熔融在一起且不會有實質能量轉移至基板。

光燒結可以施用至包括銀和/或銅粒子的膜。光燒結法也可以用於其他金屬粒子膜。經光燒結的銀膜的電阻率是整體銀的電阻率的約四倍。就經光燒結的銅膜而言，電阻率比整體銅高約 10 至 40 倍。例如，經光燒結的銅奈米粒子膜的電阻率在 10^{-5} 至 10^{-7} 歐姆-公分的範圍內。此電阻率值足以用於如電子互連、RFID 標籤中之天線的應用和用於在玻璃和撓性基板上的顯示器製法。此外，光燒結不須要精準光學器件用於對準且可以擴大用以製造超大面積的材料。

金屬奈米粒子調合成油墨可能須要添加分散劑。這些分散劑具有可以與金屬奈米粒子連接的頭基團，及與油墨的液相組份混合物中所使用的載劑(溶劑)相容的尾基團。此分散劑通常具有疏水和親水端基，且其尾端基必須較佳地具有長鏈烷基或烷氧基官能性。頭端基的設計可以基於“hard and soft acid and base principle”, 及使用排他(excluded)體積計算。

已經以提供電子對的路易士鹼和接受電子對的路易士酸之方式解釋金屬和配位基(分散劑)之差異性錯合行為。它們之間的關聯示於下式：

路易士酸 + 路易士鹼 → 路易士酸/路易士鹼錯合物

路易士酸和路易士鹼已被分類爲硬性、邊緣或軟性。根據硬軟酸鹼(HSAB)原理：“Hard acids prefer to bind to

hard bases (硬性酸傾向結合至硬性鹼)”，且“Soft acids prefer to bind to soft bases (軟性酸傾向結合至軟性鹼)”。

寬廣範圍的原子、離子、分子和分子離子被分類爲硬性、邊緣或軟性路易士酸或路易士鹼，將傳統金屬／配位基無機化學之分析移至有機化學領域。表 1 和 2 提供將路易士酸和鹼分類成這三個種類的簡表。

表 1. 路易士酸的分類

硬性	軟性	邊緣
H^+，Li^+，Na^+	Cu，Cu^+，Ni，Ag	Cu^{2+}，Ni^{2+}

表 1 得到重要的觀察。第一係元素銅屬軟性，且雖然銅奈米粒子的行爲類似於被歸類爲邊緣的 Cu^{2+}，較大的奈米粒子展現軟路易士酸行爲。類似地，自 Cu_2O 形成的任何 Cu^+亦被歸類爲軟性。

表 2. 路易士鹼之分類

硬性	軟性	邊緣
H_2O,O,OH^-,Cl^-, RCO_2H(酸),ROH(醇), R_2O(醚),RNH_2(胺)	R_2S(硫醚), $RCH=CH_2$(烯),C_6H_6(苯),CO	$C_6H_5NH_2$(苯胺), C_5H_5N(吡啶)

若持續以銅奈米粒子可被歸類爲邊緣或軟性爲前提，則可以有利地鎖定落在邊緣或軟性路易士鹼類別中的一些分散劑。

硬性[路易士]酸結合至硬性[路易士]鹼以提供電荷控

制的(離子性)錯合物。此作用由路易士酸和路易士鹼物種的+/-電荷所主宰。軟性[路易士]酸結合至軟性[路易士]鹼以提供 FMO-控制的(共價)錯合物。這些作用由參與邊緣分子軌域(FMO)的能量、最高被佔據分子軌域(HOMO)和最低未被佔據分子軌域(LUMO)所主宰。使用此分析，電荷控制和 FMO 控制的路易士酸／鹼錯合反應所提供的觀點經區別和量化。

硬性路易士酸具有或者是：

小離子半徑的原子中心

高正電荷

其共價殼不含有電子對的物種

低電子親和力

有強烈溶劑化的傾向

高 LUMO 能量

軟性路易士酸具有或者是：

大半徑

低或部分正電荷

其共價殼有電子對

易極化和氧化

低 LUMO 能量，但 LUMO 係數高

硬性路易士鹼具有或者是：

小、高度溶劑化、陰電性的原子中心：3.0-4.0

可極化性低的物種

難氧化

高 HOMO 能量

軟性路易士鹼具有或者是：

中等陰電性 (在 2.5-3.0 範圍內)的大原子

易極化和氧化

低 HOMO 能量，但 HOMO 係數高

邊緣物種具有中間性質。有一種說法指稱物種不須具有所有性質。HSAB 因爲未解釋化學鍵強度的變化，所以並非理論。HSAB 原理中的‘較佳’一詞暗示一種相當溫和的效果，HSAB 應作爲選擇路易士酸-路易士鹼對的指南但並非爲鐵律。

定性的 HSAB 理論經化學硬度的定量定義擴張。當陰電性(如 Mullikan 尺度定義者)係以原子或分子中的固定核電荷，在能量對電子量作圖中的一階導數時，則化學硬度爲二階導數。硬度和陰電性因此是相關的，且在此意義上，硬度係變形或變化耐性的指標。其值爲零代表最高軟度(表 3)。

表3.化學硬度

Na^+	21.1	H_2O	7.0
Ni^{2+}	8.5	F^-	7.0
Cu^{2+}	8.3	NH_3	6.9
Cu	3.25	OH^-	5.6
Ni	3.24	Cl^-	4.7

作爲分散劑的化合物具有長鏈烷基$(CH_2)_n$或乙氧基

$(CH_2CH_2O)_n$ 基。這些基團藉碳-碳或碳-氧單鍵鏈接在一起。這些單鍵造成 3-維振動和旋轉，此提供它們高撓度。必須使用具有撓性長鏈尾端基的分散劑的一個解釋是經由振動和旋轉的組合，這些基團所佔據的空間比短鏈尾端基團更多，及第二個銅奈米粒子無法接近此空間。爲了要將此排他體積效應定量，以丙烷(C_3H_8)、己烷(C_6H_{14})和癸烷($C_{12}H_{26}$)作計算。這三個烷基鏈化合物的結構示於圖 18。每一情況中，出示線性結構，且在每一情況中，C-C-C 角度接近 109°28'，四面體角度。

表4. 烷類之計算數據

烷	長度 (Å)	"排他"體積 (Å)	凡得瓦爾體積 (Å)	分子體積 (Å)	分子表面 (Å)
丙烷	4.1	36.1	56.2	77.4	103.5
己烷	6.7	157.5	81.9	106.3	146.0
癸烷	12.0	904.8	132.4	176.0	231.7

長度(埃,Å) - 在拉長的構形中之尾至尾(重質原子)距離。就丙烷而言，此爲 C_1 至 C_3 距離；就己烷而言，此爲 C_1 至 C_6 距離；就癸烷而言，此爲 C_1 至 C_{12} 距離。

"排他"體積(Å) - 以長度(d)爲基礎的體積，爲(1/6)πd^3。指定物件的排他體積定義爲環繞並包括選定物件之體積，該體積排除其他物件。此排他體積總是針對一對物件界定。

凡得瓦爾體積(Å) - 以凡得瓦爾半徑爲基礎的體積。

兩個非共價鍵結的原子的距離無法比特定的最小距離更短。最接近值取決於含括的原子類型。此現象可以藉由各原子類型之凡得瓦爾半徑的值描述，使得指定原子對的這些量的和等於它們的最小可能距離。此處的凡得瓦爾半徑係烷基或乙氧基鏈中的氫原子的“接觸點”。凡得瓦爾體積係每一重質原子以其凡得瓦爾半徑表面表示之分子體積，該凡得瓦爾半徑表面係指在以凡得瓦爾表示的分子上滾動之球(通常半徑是 1.4Å)形成的表面。

分子體積(Å) - 1.4Å 的球狀探頭滾動所佔據的體積。此係一莫耳化合物所佔據的體積，其數值等於分子量除以密度。分子體積係上述排他體積的體積，或因爲分子的非零尺寸而無法被佔據的體積。

分子表面(Å) - 滾動 1.4Å 的球狀探頭所涵蓋的體積。此等同於得到表面積。

這些數據顯示因爲立方化的距離與距離有關，所以，隨著鏈長的提高，“排他”體積大幅提高。此“排他”體積代表被撓性烷基(或乙氧基)鏈“佔據”的空間，且其爲第二個銅奈米粒子無法佔據的空間。此“排他”體積越大，分散劑維持奈米粒子分離的效果越大。此“排他”體積的第二個特點在於其值大使得低濃度化合物有效提供奈米粒子的高度覆蓋，並因此提供作爲分散劑的高度有效性。

已成功用於油墨調合物且該調合物於之後藉光固化的方式固化而提供良好導體的聚合物是 Triton X-100、Triton X-15、Triton X-45、Triton QS-15、BYK111、

MA、SMA、PT、HCS-P、HCS-N、PVP、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚矽氧烷。

使用聚合物作爲分散劑的理由在於它們的黏度通常比在導電性油墨中作爲載劑的典型液體來得高，及在於因爲它們與金屬奈米粒子的多重結合位置，它們可以比單體性分散劑爲低的濃度使用，並仍提供金屬奈米粒子的單層覆蓋。較高黏度有助於製造良好分散及油墨能夠使用噴墨法印刷，所以較高黏度有其重要性。分散劑的較低濃度有利，此因爲要在固化(燒結)法期間內移除的有機材料較少之故。

將粉末轉變成安定分散液時，須要三個作用。它們是潤濕表面、破壞黏聚體、及使得分散的粒子對絮凝作用呈安定性。分散劑和界面活性劑通常在每一階段扮演重要的角色，但在一階段提供最佳效能的分散劑在後續階段可能並非最佳者。因此，須要多重清潔劑和界面活性劑。

潤濕粉末不一定總是能導致良好分散，此因其可能恰好潤濕方法中的黏聚物之故。一些情況中，奈米粒子會經由包含可溶鹽的鹽橋而黏聚，此可溶鹽與奈米粒子一起沉澱。這些鹽橋可以被分散劑所溶解而崩散黏聚物。吸入裂縫中的分散劑亦能夠降低在固體中散播裂縫所須能量，並藉此而可作爲研磨助劑。

一旦發生去黏聚作用，就必須維持分散安定性。吸引力和排斥力之間的平衡將決定是否粒子自團簇移動進入黏聚物，或是否它們維持分散狀態。可以藉由使用球磨機或

類似的裝置，以機械力崩散該黏聚物的方式維持分散狀態。此機械法在分散劑存在時進行，以防止一旦方法中止時，發生再黏聚情況。

選擇分散劑時可以使用兩個策略，它們是立體安定化作用和靜電安定化作用。立體安定化作用通常以非離子性分散劑或聚合物達成，而靜電安定化作用藉離子性分散劑或聚合物達成。具有高親水－親脂平衡(HLB)的分散劑用於水性分散液，而低 HLB 者用於在非極性有機液體中之分散液。可以使金屬奈米粒子帶電荷，且此性質可以使得靜電安定化作用被用來分散它們。分散劑的用量必須足以提供單層覆蓋。

分散劑的作用係防止奈米粒子附聚和黏聚在一起。小金屬奈米粒子具反應性，且若未分散，則它們會彼此吸引而形成黏聚物。這些較大黏聚物不適合用以製造導電性油墨。分散劑具有與金屬奈米粒子連接的頭端基團和排斥其他金屬奈米粒子接近的尾端基團。立體性分散劑具有長鏈頭端基團，其藉由彎曲和旋轉而掃出其他金屬奈米粒子無法佔據的大“排他體積”。高排他體積爲所欲者。

選擇分散劑的濃度，以便藉由分散劑的頭端基團達到奈米粒子的單層覆蓋。此情況確保奈米粒子上沒有位置可以讓其他奈米粒子接近而附聚或黏聚。單層覆蓋亦用以製備最佳分散液和油墨。分散劑經設計以具有與奈米粒子化學上相容的頭端基團及與載劑(溶劑)化學上相容的尾端基團。在分散液中，分散劑作爲介於奈米粒子和載劑之間的

分子橋，藉此使得奈米粒子之間維持數個分子層的寬距離。

金屬奈米粒子具有帶電荷的表面。此帶電荷發生於藉乾或濕法製得的金屬奈米粒子。此電荷可爲正或負。曾使用陰離子性組份(如鹵化物或羧酸離子)或陽離子性組份(如氫離子或第 I 族陽離子)製備金屬油墨。

在選擇分散劑方面，選擇作爲螯合頭端(anchoring head)基團的官能性有其重要性。螯合至奈米粒子之吸收必須比系統中的載劑之吸收要來得強烈。此吸收可源自於電荷吸引、介於未共用電子對和空的分子軌域之間的特定供體－受體鍵結、氫鍵結、或可極化的分子的靜電場捕捉。必須亦將具有多重吸收螯的聚合物之使用列入考慮，此因此情況能夠得到額外的螯合位置及達到銅奈米粒子的多位置覆蓋之故。

必須也將分散劑的尾端基在載劑中之溶解度列入考慮，此因爲分散劑作爲介於銅奈米粒子和載劑之間的邊界之故。當螯合頭端基團優先與銅結合，且尾端基團優先與載劑結合時，則分散劑最有效。當分散劑(界面活性劑)安定此分散液，固體上的單層通常會達到該系統可達到的最高分散安定性。使用低於單層則會在銅上留下可黏聚的開放位置，且若超過一層被吸收，則第二分子層會指向與第一層相反的方向，因而降低銅奈米粒子與載劑的相容性(圖 20)。

指定量的銅 m_c 分散在指定體積 V 的液體中所須之分

散劑的量 m_d 可以自銅表面積(A_c)、界面活性劑的分子量 M_d、和分散劑的分子面積覆蓋率 A_d 以下列式計算：

$$M_d = \frac{M_d m_c A_c}{A_d}$$

如圖 21 所示者，聚合性分散劑中的多重頭端基團有利，此因它們可以在銅奈米粒子上具有多個螯合位置之故。此可導致奈米粒子和分散劑之間的吸引力提高，且由於分散劑佔據銅奈米粒子的多個位置，所以可以使用較低濃度。

當奈米粒子沉積在液體中時，重力、浮力和阻力作用在奈米粒子上。重力和浮力如下所示：

重力：$F_G = \rho s V g;$

浮力：$F_b = \rho V g;$

其中 ρ_s 和 ρ 是沉降和流體密度，V 是沉降粒子體積，而 g 是重力加速度。

阻力(drag)：取決於奈米粒子的形狀、尺寸和相對速度，及取決於流體的密度和黏度。其如下所示：

$$F_D = \frac{1}{2} C_D u^2 A$$

其中 u 是奈米粒子的速度，而 A 是垂直於其軌跡之粒子的截面積。C_D 是阻力係數，一種無方向性的數值，其

取決於粒子形狀、流體黏度和粒子尺寸。

沉積速度係以下式表示：

$$V=\frac{1}{18\eta}(\rho_s-\rho)gD^2$$

其中 η 是流體的動力速度，ρ_s 和 ρ 是沉降和流體密度，D 是奈米粒子的直徑，而 g 是重力。

若考慮奈米粒子的體積濃度(Cs)，則沉積速度可描述爲：

$$V=\frac{1}{18\eta}(\rho_s-\rho)gD^2(1-Cs)^n$$

其中 n 變化自 2.3 至 4.6，取決於奈米粒子的 Reynold 數。

由此式：

1) 奈米粒子的高負載濃度將改良分散液；

2) 提高載劑的密度將改良分散液；

3) 粒子尺寸較小的奈米粒子將懸浮較長時間。

使得奈米粒子在載劑中懸浮 3 個月，或甚至 6 個月的關鍵奈米粒子尺寸是什麼？使用方程式 1 估計此尺寸，其示於表 5。

表5

尺寸	粒子密度	載劑密度	黏度	直徑	速度	1個月中之移動
奈米	(克/立方公分)	(克/立方公分)	(CPs)	奈米	公分/秒	公分
100	8.9	1	2	100	2.15056E-06	5.5742
50	8.9	1	2	50	5.37639E-07	1.3936
20	8.9	1	2	20	8.60222E-08	0.2230
10	8.9	1	2	10	2.15056E-08	0.0557
5	8.9	1	2	5	5.37639E-09	0.0139
1	8.9	1	2	1	2.15056E-10	0.0006

此計算中未將布朗運動列入考慮。

若將奈米粒子負載濃度提高列入考慮，則沉積速度須乘以因子$(1-Cs)^3$。

例如，就 100 奈米或 50 奈米的奈米粒子而言，沉積速度隨著奈米粒子體積負載濃度 Cs 自 10 提高至 60%而降低，此示於表 6。

表6.在黏度爲2克/公分．秒，奈米粒子負載的速度和移動距離

	100 奈米		50 奈米	
Cs	速度	1個月中移動	速度	1個月中移動
(%)	公分/秒	公分	CPs	公分
10	1.56735E-06	4.063	5.37639E-08	0.1394
20	1.1008E-06	2.853	8.60222E-09	0.0223
30	7.3745E-07	1.911	2.15056E-09	0.0056
40	4.644E-07	1.204	5.37639E-10	0.0014
50	2.6875E-07	0.697	2.15056E-11	0.0001
60	1.376E-07	0.357	0	0.0000

其結果顯示奈米粒子負載濃度自 10%提高至 40%，奈米粒子在 1 個月中的移動量減少 2 個數量級。

表 6 中的計算數據係就黏度爲 2 克/公分.秒而言；表 7 所示者係當黏度提高至 20 克/公分.秒之速度變化的數據。

表7.在黏度爲20克／公分．秒，奈米粒子負載的速度和移動距離

尺寸	粒子密度	載劑密度	黏度	直徑	速度	1個月中之移動
奈米	(克／立方公分)	(克／立方公分)	(CPs)	奈米	公分／秒	公分
100	8.9	1	20	100	2.15056E-07	0.5574
50	8.9	1	20	50	5.37639E-08	0.1394
20	8.9	1	20	20	8.60222E-09	0.0223
10	8.9	1	20	10	2.15056E-09	0.0056
5	8.9	1	20	5	5.37639E-10	0.0014
1	8.9	1	20	1	2.15056E-11	0.0001

總結

1) 欲達到長期分散，提高奈米粒子體積負載濃度係可能有用的方式。

2) 若使用高奈米粒子負載濃度，則 50 奈米的奈米粒子能夠得到良好分散液。

3) 提高載劑黏度，導致速度降低。

金屬奈米粒子可藉濕和乾法二者製造。濕法含括金屬鹽還原成元素，而乾法含括元素在氣相中燒蝕或蒸發及凝結成金屬奈米粒子(奈米粉末)。藉此二種方法製造的金屬奈米粒子可以成功地調合成導電性金屬油墨。藉濕法製備金屬奈米粒子的一個重要的考量在於在製法期間內引入的任何污染鹽，在金屬奈米粒子調合成導電性油墨之前，藉由清洗而自金屬奈米粒子完全移除。任何殘留的非揮發性鹽將會導致所得的導體比所欲或可接受者具有較高的電阻率及較低的黏著性。

金屬奈米粒子可藉由在其表面上的氧化物層加以鈍化。此氧化物層的厚度可爲，例如，約 1 奈米至約 20 奈米。一旦奈米粒子被鈍化，進一步的氧化反應之發生非常緩慢。藉由使用光燒結技術，較小的氧化銅層可以在空氣

中和室溫下被光還原成金屬銅，藉此熔融在一起而形成銅導體。

【圖式簡單說明】

圖 1 說明用以在基板表面上製造導體之系統；

圖 2A 係 x-射線繞射圖；

圖 2B 係純氧化銅膜在光燒結之前和之後的 XRD 形式圖；

圖 3A-3B 係 x-射線繞射圖；

圖 4 係說明不同油墨調合物之膜電阻率與閃光燈或光燒結電壓之關係圖；

圖 5 係說明不同線厚度之膜電阻率與閃光燈電壓之關係圖；

圖 6 係說明氙燈之光譜射線強度的圖；

圖 7 係說明不同油墨調合物之膜電阻率與閃光燈電壓之關係圖；

圖 8A 說明用以噴墨和光燒結奈米粒子膜之系統；

圖 8B 係說明光燒結法之流程圖；

圖 9A 說明印刷和光燒結奈米粒子膜的例子；

圖 9B 係說明光燒結法之流程圖；

圖 10A-10D 說明使用硬質光罩光燒結奈米粒子膜之方法；

圖 11 說明塗佈纖維的連續捲軸(roll-to-roll)製程；

圖 12 係自不同尺寸的銅奈米粒子製造之經預處理的

油墨的電阻率數據圖；

圖 13 係自不同尺寸的銅奈米粒子製造之經預先處理的油墨的電阻率與粒子尺寸之關係圖；

圖 14-17 係不同尺寸的銅奈米粒子的 x-射線繞射圖；

圖 18 說明丙烷、己烷和癸烷的線性構造；

圖 19 係黏著性和厚度與電阻率之關係圖；

圖 20 係雙層分散劑在銅奈米粒子上之示意圖；

圖 21 係雙層聚合性分散劑在銅奈米粒子上之示意圖；

圖 22 說明將銅奈米油墨填入導孔並藉高速定位和掃描聚焦雷射燒結銅奈米粒子之方法；

圖 23 說明例示 RFID 天線傳導圖案；

圖 24(a)和(b)出示如何使用光罩而以銅奈米粒子在基板上形成圖案；

圖 25(a)和(b)出示如何使用遮罩而以銅奈米粒子在基板上形成圖案；

圖 26 說明以氧化銅作爲鈍化層的銅奈米粒子；

圖 27 說明在光燒結期間內形成的熔融點導致在膜中之粒化；

圖 28A-28F 說明藉由將醇加至銅油墨中而減少銅團簇；

圖 29A-29B 說明以包括醇的銅油墨形成的噴墨圖案；和

圖 30 說明醇至金屬奈米粒子上的金屬氧化物層之氫

鍵結。

【實施方式】

實例 1. 用於銅油墨之非離子性聚合性分散劑

此“排他”體積代表被撓性烷基(或乙氧基)鏈“佔據”的空間，且此空間無法被第二個銅奈米粒子所佔據。此“排他”體積越大，分散劑維持銅奈米粒子分隔的效果越好。此“排他”體積的第二方面在於大的值使得低濃度化合物能夠有效地提供奈米粒子的高度覆蓋，並因此作爲分散劑的效能高。

已成功地用於油墨調合物且該調合物可於之後藉光固化而提供良好導體之聚合物是 Triton X-100、Triton X-15、Triton X-45、Triton QS-15、直鏈烷基醚(Colar Cap MA259、colar Cap MA1610)、四級化的烷基咪唑啉(Cola Solv IES 和 Cola Solv TES)、聚乙烯基吡咯酮(PVP)、聚乙烯醇、聚乙二醇和聚矽氧烷。溶劑(如乙酸 2-丁氧基乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙二醇二乙酸酯、環己酮、環己醇、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙二醇二乙酸酯)可以與銅奈米粒子調合銅油墨。分散劑的重量百分比變化可由 0.5%至 20%。銅奈米粒子的負載濃度可由 10%至至多 60%。調合物中不須要黏合材料。

具有良好分散性的油墨可經噴墨印刷，或藉其他技術(如洩降、旋轉塗佈、連續捲軸(roll-to-roll)印刷、快乾印

刷、凹版印刷..等)印刷在撓性基板(如聚醯亞胺和 PET)上。預固化法在空氣中於溫度低於 150℃施用於經油墨塗佈的基板。然後，使用光燒結，以低於 1 毫秒，將銅奈米粒子燒結成銅膜，同時將銅奈米粒子上的氧化銅層光還原成金屬銅，得到高純度金屬銅導體。未使用任何黏合材料，銅膜和基板之間的黏著已極佳，此因熔化銅的熱造成銅和熔點相當低的塑料之間的焊接效果之故。得到的電阻率低至 3.6~10 微歐姆-公分(整體銅爲 1.7 微歐姆-公分)。雷射(包括連續和脈衝雷射)可用以將銅油墨燒結成銅導體。毫微秒至飛秒(femtosecond)雷射的脈衝雷射亦可用以燒結銅油墨。

實例 2. 用於銅油墨之離子性聚合性分散劑

具有酸性基團的共聚物作爲調合銅油墨與相容的載劑之分散劑。具有離子基團的共聚物(如 Disperbyk 180、Disperbyk 111、苯乙烯順丁烯二酸酐共聚物(SMA 1440 flake)、PT、HCS-P、HCS-N..等)具有離子特性，因此可得到靜電分散液。可使用一種可相容的載劑或它們的組合物(如乙酸 2-丁氧基乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚、環己酮、環己醇、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙二醇二乙酸酯、萜品醇、異丁醇..等)與銅奈米粒子調合成銅油墨。此銅油墨噴墨印刷在撓性基板上。然後，使用預固化法在空氣中和低於 150℃的低溫下儘可能移除載劑和分散劑。最後在印刷的銅油墨上施以光

燒結，以將銅奈米粒子熔入導體中。分散劑的重量百分比變化可由 0.5%至 20%。銅奈米粒子的負載濃度可由 10%至至多 60%。

具有良好分散性的油墨可經噴墨印刷，或藉其他技術(如洩降、旋轉塗佈、連續捲軸印刷、快乾印刷、凹版印刷..等)印刷在撓性基板(如聚醯亞胺和 PET)上。預固化法在空氣中於溫度低於 150℃施用於經油墨塗佈的基板。然後，使用光燒結，將銅奈米粒子燒結成銅膜，同時將銅奈米粒子上的氧化銅層光還原成金屬銅，得到高純度金屬銅導體。未使用任何黏合材料，銅膜和基板之間之黏著已極佳，此因熔化銅的熱造成銅和熔點相當低的塑料之間的焊接效果之故。得到的電阻率低至 3.6~10 微歐姆-公分(整體銅爲 1.7 微歐姆-公分)。雷射(包括連續和脈衝雷射)可用以將銅油墨燒結成銅導體。毫微秒至飛秒雷射的脈衝雷射亦可用以燒結銅油墨。

實例 3. 具非離子性和離子性分散劑之調合物

欲得到較佳分散，同時使用非離子性和離子性分散劑調合銅油墨。可以使用非離子性分散劑(如 Triton X-100、Triton X-15、Triton X-45、Triton QS-15、直鏈烷基醚(Colar Cap MA259、colar Cap MA1610)、四級化的烷基咪唑啉(Cola Solv IES 和 Cola Solv TES)、聚乙烯基吡咯酮(PVP))、和具有離子基的共聚物(如 Disperbyk 180、Disperbyk 111..等)及苯乙烯順丁烯二酸酐共聚物(SMA

1440 flake)、PT、HCS-P、HCS-N..等與銅油墨調合。經鈍化之具氧化銅的銅奈米粒子用於調合。可選用可相容的載劑(如乙酸 2-丁氧基乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇丁醚、環己酮、環己醇..等)以與銅奈米粒子調合銅油墨。特定言之，乙酸 2-丁氧基乙酯和丙二醇單甲醚乙酸酯之組合物、乙酸 2-乙氧基乙酯和乙酸 2-乙氧基乙酯之組合物、乙二醇二乙酸酯和丙二醇單甲醚乙酸酯之組合物可以用以與離子性和非離子性分散劑二者相容。分散劑的重量百分比變化可由 0.5%至 20%。銅奈米粒子的負載濃度可由 10%至至多 60%。

可噴墨的金屬奈米粒子油墨之調合物呈現一系列的挑戰。這些油墨可以設計成用於印刷電子產物製造，且其高效能較有利。此效能可包括最終金屬導體的低電阻率和對選擇的基板之良好黏著性，及在無線電頻率範圍內的良好效能。此外，此油墨可以與範圍寬廣的基板相容。一些情況中，金屬油墨具有良好的持續分散性，在可噴墨之可接受的範圍內之黏度，與製造所欲的流動特性之基板的接觸角度。欲提高效能，具有適當尺寸分佈之非附聚和非黏聚的金屬奈米粒子可以調合成提供所欲噴墨性的液相。在金屬油墨已噴墨在基板上之後，其可經燒結以提供最終的金屬導體。由於希望此最終導體具有類似於整體金屬的性質，可以在燒結法中移除油墨中的非金屬組份。此移除可含括蒸發、分解成揮發性產物、或自油墨遷徙至基板表

面。在燒結法期間內移除不完全會造成最終金屬導體的高電阻率且其與基板表面欠佳的黏著性。雖然不同金屬、基板、燒結法和噴墨印表機的特定細節不同，此處詳細描述一般情況。

一些情況中，在疏水性有機載劑中調合之金屬奈米粒子油墨中的金屬奈米粒子於高載量時會黏聚成大的微米尺寸團簇。這些大的團簇在噴墨期間內造成不規則流動或阻塞印刷頭。結果是，印刷品不均勻，且大的金屬黏聚物的不規則團簇會隨機分佈在印刷品上。這些印刷品之燒結會導致形成不平滑也不均勻的金屬導體。

藉由在金屬油墨中添加一或多種親水性化合物，可以減少這些大的金屬團簇。此金屬油墨可以在包括一或多種含氧的有機化合物的載劑中調合。此處所謂之“含氧的有機化合物”通常是指中等鏈長的脂族醚乙酸酯、醚醇、二醇和三醇、溶纖素、山梨糖醇、或芳族醚醇及中等鏈長的脂族酮、及中等鏈長的醛作爲抗氧化劑、或前述之任何組合。載劑化合物的比例可經修飾，以改良或最適化效能(包括印刷性和輪廓的準確性)。選用之具有中等鏈長的脂族官能性的化合物之沸點介於約 100℃和 250℃之間，其可包括 C_4 至 C_{12} 化合物。此親水性化合物可包括中等鏈長的脂族醇。中等鏈長的脂族醇的例子包括異丁醇、2-辛醇..等。

在油墨中添加親水性化合物可降低油墨中之金屬團簇的數目和／或尺寸，得到改良的分散液和更均勻的印刷

品。親水性化合物的重量百分比可以在以油墨中的有機液體計爲約 30 重量%至約 96 重量%的範圍內。油墨中的此有機液體可包括，例如，載劑、親水性化合物和其他修飾劑或添加劑。當金屬奈米粒子的載量高(例如，當油墨包括介於約 40 重量%至約 60 重量%奈米粒子)時，分散性和均勻度達到令人驚訝的改良。分散性之改良由目視未離心的沉積量及油墨離心之後 5、10、15、20、25 和 30 分鐘的沉積量便可察覺。

圖 28A 出示一種包括銅奈米粒子(約 40 重量%)、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-丁氧基乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯和 DISPERBYK®111 的金屬油墨在燒結前之圖(放大 100 倍)。圖 28B 出示添加異丁醇之圖 28A 的銅油墨(燒結之前，放大 100 倍)。圖 28C 出示圖 28A 的銅油墨燒結之後(放大 100 倍)。圖 28D 出示添加異丁醇之圖 28A 的銅油墨(燒結之後，放大 100 倍)。圖 28E 出示圖 28A 的銅油墨燒結之前(放大 100 倍)。圖 28F 出示添加 2-辛醇之圖 28A 的銅油墨(燒結之前，放大 100 倍)。各情況中，添加醇降低了經乾燥的金屬油墨中之金屬團簇的數目和尺寸。

一些情況中，相較於相同但未含親水性化合物的金屬油墨，含有一或多種親水性化合物的金屬油墨的噴墨性較佳並製造更準確的輪廓。藉油墨可噴墨且不會阻塞一或多個噴墨口的時間長度評估金屬流、或噴墨性。亦可藉由測定以目視觀察時，油墨可以實質上直線噴墨的長度來測定油墨流。噴墨角度係一或多個噴墨口部分阻塞的指標。輪

廓的準確性可藉由使用光學顯微鏡測定。以光學顯微鏡觀察印刷輪廓得以評估線的直度，並辨認混附的伴峰(若存在的話)，並定出印刷線是否完全連接，沒有任何中斷。

可在圖 29A 和 29B 的噴墨圖案中看到此改良的噴墨性。圖 29A 和 29B 中的噴墨圖案，其由包括銅奈米粒子(約 40 重量%)、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-丁氧基乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、DISPERBYK®111 和 2-辛醇的金屬油墨所形成，顯示相較於不含親水性化合物的金屬油墨，前者較平滑，且線邊緣不均勻度較低，得以印出更準確的輪廓。

金屬奈米粒子具反應性，且可包括不同厚度的表面氧化物層。調配用於金屬油墨的分散液時，金屬奈米粒子與分散劑之間的分子間的交互作用會因爲金屬氧化物層而變得明顯。此氧化物層可爲簡單的二元氧化物(M_xO_y)形式，或者其可爲含有金屬氫氧化物(MOH)鍵的部分水合形式。含有羥基的醇(ROH)(其中 R 是烷基官能性)可與金屬氧化物(M_xO_y)或金屬氫氧化物(MOH)形成強的氫鍵。結果是，因爲金屬氧化物表面層可優先與醇形成氫鍵而非與其他金屬奈米粒子的氧化物表面形成氫鍵，所以金屬團簇崩解。

圖 30 說明奈米粒子 300，其包括金屬 302 和金屬氧化物層 304。醇 306 氫鍵結至金屬氧化物層 304。添加高黏度醇(如 2-辛醇)之額外的優點在於高黏度將有助於金屬奈米粒子分散於載劑中。此模型含括醇作爲分散劑，此類似於微胞，其中羥基與金屬氧化物層經由氫鍵而強烈交互

作用。若油墨含有離子性分散劑，則在金屬油墨中添加醇具有額外的優點。醇的介電常數(其可能高於大多數的其他有機液體)會提高油墨的介電常數，使得分散劑中的陽離子和陰離子之間的距離比在具有較低介電常數的液體中之情況來得大。由這些調合的銅油墨得到良好分散液。此油墨可藉洩降、旋轉塗佈、連續捲軸式印刷、快乾印刷、凹版印刷、噴墨印刷..等印刷在撓性基板(如聚醯亞胺和PET)上。預固化法在空氣中和溫度低於 150℃ 施用至經油墨塗佈的基板。得到的電阻率低至 4 微歐姆-公分。雷射(包括連續和脈衝雷射)可用以將銅油墨燒結成銅導體。毫微秒至飛秒雷射的脈衝雷射亦可用以燒結銅油墨。

實例 4. 低有機殘渣銅油墨

欲使用光燒結得到高純度銅膜，較少的有機殘渣將得到高導電性。選擇低沸點載劑和分散劑調配銅油墨。分散劑的重量百分比變化可由 0.5%至 20%。銅奈米粒子的負載濃度可由 10%至至多 60%。低沸點醇或其他溶劑(如異丙醇、乙醇、甲苯、丁苯和水..等)可以作爲載劑。分子量相當低的低沸點胺(如己胺、辛胺..等)可以作爲油墨調合物的分散劑。當預固化法於低於 150℃ 的低溫施用至經塗佈的油墨上時，這些低沸點載劑和胺易於蒸發。此胺必須具有低於 150℃ 的較低沸點，使得其中的大部分會在預固化法期間內蒸發。預固化步驟須確保印刷或塗佈的金屬奈米粒子在其被光燒結之前乾燥。此步驟在空氣中於低於

150℃進行。如果要進行光燒結的金屬奈米粒子含有揮發性化合物，則在光固化期間內的此迅速加熱將會導致揮發性化合物極迅速地蒸發，此會造成經塗佈的金屬奈米粒子膜變得不連續且得到非常粗糙的表面，所以須要此步驟。

具有良好分散性的油墨可藉洩降、旋轉塗佈、連續捲軸式印刷、快乾印刷、凹版印刷、噴墨印刷..等印在撓性基板(如聚醯亞胺和 PET)上。預固化法在空氣中和低於150℃的溫度下施用至經油墨塗佈的基板。使用沸點較低的載劑和分散劑，藉光燒結可得到高純度膜，藉此得到電阻率爲 3.5 微歐姆-公分。雷射(包括連續和脈衝雷射)亦可用以將銅油墨燒結成銅導體。毫微秒至飛秒雷射的脈衝雷射亦可用以燒結銅油墨。

欲防止阻塞印表機噴嘴，銅奈米粒子的直徑必須小於1000 奈米。此條件亦應用於奈米粒子形成團簇的奈米粒子團。黏聚物的直徑(稱爲二級粒子尺寸)亦必須小於 1000奈米。

銅奈米粒子的尺寸亦可能對光燒結膜性質有影響。例如，一些情況中，具有大奈米粒子的油墨能夠在光燒結之後，所具有的電阻率實質上低於具有小奈米粒子之光燒結的油墨所具有者。電阻率的差異可能部分源自於銅至銅熔融及，部分源自於光燒結之後在膜中的氧化銅的量相對於固化之前在膜中的氧化銅的量。

自金屬奈米粒子之熔融製造金屬導體含括兩個步驟。這些步驟之一是奈米粒子一起熔融而提供完全連接的金屬

膜，另一步驟係每一個別的金屬奈米粒子完全熔融。若達成這兩個步驟，則個別金屬奈米粒子將轉化成整體金屬。若未達成這兩個步驟，則金屬的電阻率將高於整體金屬，此因奈米粒子之間未熔融的導體中將會有孔之故；且，如果每一個別金屬奈米粒子未完全熔融，則金屬導體的輪廓會不平滑，而是仍會看到個別金屬奈米粒子的輪廓。這兩個步驟都會受到用以製造金屬導體的金屬奈米粒子之尺寸和尺寸分佈之影響。

數個因素取決於用以生成金屬導體的金屬奈米粒子之尺寸。隨著金屬奈米粒子尺寸的降低，其反應性提高，且其熔點降低。這兩個因素都有利於將金屬奈米粒子燒結成熔化的金屬導體。個別金屬奈米粒子轉化成完全熔融的金屬導體須要每一金屬奈米粒子一起熔融成晶狀銅原子的連續陣列。完成此目的所須的接點數取決於金屬奈米粒子的尺寸。雖然較小的金屬奈米粒子之熔點較低且反應性較高，但須有更多的接點以製造連續的金屬導體。金屬奈米粒子熔融連續的金屬導體係具有較低熔點和較高反應性的小金屬奈米粒子與燒結(固化法)期間內須要的接點數較少之較大金屬奈米粒子的優點之間之平衡。

已使用具有不同尺寸範圍的銅奈米粒子研究這兩個因素之間的平衡。這些尺寸的範圍由 30 奈米至超過 100 奈米。每種尺寸的銅奈米粒子調入油墨中，該油墨經塗佈、預固化和在空氣中光燒結。結果顯示就 30 奈米、50 奈米、80 奈米和 120 奈米尺寸範圍而言，80 奈米尺寸的銅

奈米粒子得到最低電阻率。

參考圖 12，得到一組尺寸不同的銅奈米粒子。這些奈米粒子的尺寸爲 30 奈米、50 奈米、80 奈米和 120 奈米，且經保護劑塗佈。分別由這些樣品製備油墨。欲製備一致的調合物以便於直接比較，預處理含括使用 1-己胺(2 毫升)和異丙醇(4 毫升)之混合物，之後添加異丙醇(10 毫升)。將兩批不同的 50 奈尺米寸銅奈米粒子稱爲 A 和 B。塗佈、預固化和光固化之後得到的電阻率示於圖 12。

這些數據顯示電阻率的順序爲 80 奈米<120 奈米<30 奈米<50 奈米，此如圖 13 所示者。

以所得的這些銅粒子且在任何處理之前，得到 XRD(x-射線繞射圖)，以得知電阻率順序是否與氧化物含量有任何關聯性。80 奈米、120 奈米、30 奈米和 50 奈米樣品的個別 XRD 分別示於圖 14-17。

不同尺寸的銅奈米粒子的 XRD 未顯示存在於奈米粒子中的氧化銅量有任何明顯的差異。各情況中，氧化物量少。因此，銅奈米粒子尺寸不同之固化的導體的電阻率差異並非氧化銅含量不同所造成。自金屬奈米粒子形成導體時，將兩個考量列入考慮。隨著奈米粒子變得較小，它們變得更具反應性，且它們燒結成銅導體更爲有利。雖然如此，較小的奈米粒子必須形成更多接點以形成連續導體，且此爲使用較小奈米粒子的缺點。80 奈米銅奈米粒子的一個優點在於其爲使得這兩個考量最大化的點。銅奈米粒子尺寸和形成之導體的電阻率之間沒有線性關聯存在。參

考圖 26，銅奈米粒子含有氧化銅(主要是 Cu_2O，作爲鈍化層)，但濃度必須不超過 30%。奈米粒子的形狀可爲球狀、橢圓形或其他不規則形狀。

光燒結法含括光的單一高強度脈衝。此光能量被金屬奈米粒子所吸收，於金屬奈米粒子處轉化成熱。此熱能將金屬奈米粒子燒結成密合的金屬導體並造成金屬導體黏著至基板。這兩個程序可藉由改變光脈衝的強度(藉由改變輸送至燈的電壓)而最大化。此整個方法含括金屬奈米粒子熔融遍佈該膜，使得粒子全數燒結成金屬導體，及金屬導體的底層熔融至基板中以得到在導體內及在金屬導體和基板之間的良好黏合。如果基板的熔點夠低，則可達成金屬導體和基板之間的直接黏著。若基板未直接黏著至金屬導體，則可以在基板和金屬導體之間使用黏著促進劑。藉由控制閃光的強度和脈衝寬度，能夠將金屬奈米粒子燒結成金屬導體，並黏著至基板且不會對基板造成任何會改變其物理性質之任何損傷。圖 19 顯示能量閃光電壓和脈衝寬度二者對於藉由光燒結在撓性基板上的銅奈米粒子而形成的銅的電阻率和黏著性二者之影響。藉由選擇電壓和脈衝寬度的正確組合，可達到低電阻率和高黏著性。0.1 至 10 微米的粒子塗佈厚度以在 0.1 至 20 焦耳／平方公分範圍內之最適能量進行光燒結。電阻率對光燒結能量作圖得到的圖具有拋物線形，最低電阻率發生於部分燒結和噴出區域之間。在 0.1 至 20 焦耳／平方公分的能量範圍內，所欲者爲較平的拋物面，且金屬油墨經調合以達到此光燒

結輪廓。在光燒結法期間內，撓性基板表面變得有紋理，此改良黏著性。撓性基板的任何翹曲可藉由加熱該表面而最小化。圖 2A 係含有 20 奈米銅奈米粒子的膜在光燒結法之前和之後的 x-射線繞射圖(XRD)。由此圖可看出，光燒結之後，膜中的 CuO 含量基本上被消除，而 Cu_2O 含量沒有顯著的變化。此由在低 2θ 處的 Cu_2O 線窄化可看出。但是，就較大粒子而言，Cu_2O 含量亦會降低。例如，圖 3A 和 3B 分別出示包括 50 奈米銅粒子之噴墨的金屬膜在膜被光燒結之前和之後的 XRD 圖。光燒結之前，Cu_2O 形式的氧化銅在 50 奈米粒子膜中的含量爲 28%。相對地，光燒結之後，Cu_2O 形式的氧化銅在膜中的含量爲 7%，此對應 Cu/Cu_2O 比是 13：1。在光燒結之後，包括 100 奈米銅粒子的膜中的相對 Cu_2O 含量甚至更低，導致電阻率進一步降低。此外，在光燒結之前和之後，100 奈米膜的 CuO 材料含量較低。

在光燒結期間內，藉由還原而將 CuO 轉變成銅和 Cu_2O 以移除 CuO。就較小奈米粒子(如直徑約 20 奈米的奈米粒子)的膜而言，Cu_2O 含量基本上與光燒結之前相同。銅奈米粒子熔融法的期間內，自粒子之間的熔融點消除大部分的 Cu_2O 材料並推向熔融區域周圍。此外，介於銅粒子之間的界面的結晶結構影響經光燒結的油墨的導電性。由於在銅粒子周圍錯位的有效阻塞，觀察到高導電性。檢視 CuO 和 Cu_2O 的結晶結構指出，CuO 通常是單斜晶，而 Cu_2O 是立方體。據此，相較於包括非類似結晶構

造(如 CuO)邊界的構造，兩個立方體(如 Cu_2O)結構之間的邊界具有的錯位傾向較低。因此，電阻率之降低部分歸因於消除 CuO，此如 20 奈米油墨調合物中之情況。純的氧化亞銅(Cu_2O，99%純度)用以與 IPA 和己胺調配溶液。Cu_2O 粉末的尺寸由幾微米至約 20 微米，此由光學顯微鏡估計。使用滴-沉積法將溶液塗佈在聚醯亞胺上以形成連續膜且該膜的厚度不均勻。該膜曝於閃光燈。XRD 用以檢查經曝光區域和未曝光區域。非曝光區域顯示 Cu_2O 之清楚的 XRD 圖案，此如圖 2B 所示者。經曝光區域在圖 2B 中顯示在 43.4°和 50.5°處有強烈金屬銅峰。氧化銅轉化成銅(其經 XRD 證實)之經曝光區域具有導電性。電阻率約 $3.7x10^4$ 歐姆-公分。

一些氧化物在光燒結下之還原反應可以基於氧化物的能帶隙、形成氧化物的焓和光燒結期間內施用的射線能量而發生。例如，Cu_2O 和 CuO 的能帶隙分別是 1.9 電子伏特(188 千焦耳／莫耳)和 2.6 電子伏特(257 千焦耳／莫耳)。形成 Cu_2O 和 CuO 的對應焓分別是 157 千焦耳／莫耳和 168 千焦耳／莫耳。因此，在約 100 奈米至 400 奈米之波長範圍內的 UV 射線能夠將 Cu_2O 還原成金屬銅。光燒結法杜絕介於銅奈米粒子之間之界面的氧化反應。

即使可噴墨的銅溶液的氧化銅含量極低或不含氧化銅，由於膜暴於提高溫度下，氧化銅可以在預固化期間內引至膜中。例如，在空氣中預固化之含有 20 奈米粒子的膜所具有的電阻率比是在形成氣中預固化之 20 奈米膜大

一個數量級。在預固化期間內在空氣中生成 Cu_2O，導致較高電阻率。

此外，具有較小奈米粒子的膜每單位長度具有的熔融點數目較高。據此，因爲熔融點的電阻不是零，所以具有較小奈米粒子的光燒結膜將具有較高電阻率。因此，使用 100 奈米粒子形成之光燒結膜的電阻率將低於使用 50 奈米粒子形成的光燒結膜，後者所具有電阻率又將比使用 20 奈米粒子的光燒結膜爲低。甚至在光燒結之後，可以看到膜因爲奈米粒子而造成的粒化情況。圖 27 出示在光燒結期間內形成的熔融點導致膜之粒化。自金屬奈米粒子形成導電性金屬膜須要在個別奈米粒子之間產生大量接點。此外，若導體接近純金屬態，則熔融必須不僅發生於金屬奈米粒子之間，亦必須遍佈個別奈米粒子本身。此整體方法的結果爲使得密度自金屬奈米粒子粉末提高至接近整體金屬。此將導致收縮。由於光燒結法非常迅速，所以其與所發生之自金屬奈米粒子陣列完全轉化成整體金屬不同。結果是，並非所有的奈米粒子的整個周邊或遍佈其整個體積都具有熔融點。因此，經光燒結的導體將仍維持原始金屬奈米粒子的一些形狀輪廓而非具有平滑金屬表面形態。

其他因素亦影響經噴墨的銅膜之電阻率有關的光燒結程序。例如，隨著初沉積的銅膜厚度之提高，須要更多入射光能量以得到與較薄的膜相同的電阻率。若此膜太厚，則光將無法完全穿透金屬粒子膜。據此，此膜將無法完全

光燒結。光燒結程序不完全會導致膜的電阻率較高及基板黏著性欠佳。沉積的奈米粒子油墨的典型厚度在 0.5 至 10 微米範圍內。

有數個變數影響光燒結法中使用之能量的最適量。例如，可噴墨的銅油墨可以具有不同的調合物，其中，調合物係液體混合物和加至此液體混合物之不同百分比的銅奈米粒子之化學組成物。取決於所用的調合物和基板，最小電阻率可發生於不同的光燒結通量強度－或功率。圖 4 出示在 Kapton®基板上的多種油墨調合物之電阻率與電壓(施用至光燒結燈者)的關係圖。光－通量強度的變化部分歸因於油墨調合物和奈米粒子尺寸，其影響粒子熔融程序，使得相較於其他油墨，某些油墨須要更多的入射光－通量強度以誘發熔融。此外，取決於施用的能量，可能會發生銅粒子侵蝕作用和基板損傷情況。當將這些變數列入考慮時，最適光燒結光－通量強度可由對應圖 4 中所示拋物線底部定出。隨著油墨層厚度的提高，侵蝕作用越小。結果是，用於特別的油墨調合物，可藉光燒結燈提供較寬的通量密度以得到最低電阻率(請參考圖 5)。在一些情況中，若入射的光－通量強度太高或奈米粒子膜太薄，也會在光燒結膜中形成不連續外觀，導致膜的電阻率提高。

用於光燒結之來自燈的光－通量強度和能量光譜可以油墨沉積面積爲基礎地進一步最適化。例如，明確界定和定域化之微量沉積的油墨所須的光強度比沉積在大面積基板上者來得少。據此，相較於整個銅油墨膜，光燒結小範

圍銅膜所須的光強度較低。

通常，以 UV 射線形式發射的功率(低於約 380 奈米)是自氙燈發射的總功率的約 6%。例如，圖 6 出示 NovaCentrix™閃光燈之光譜射線強度與發射波長之關係。氙燈的替代品包括準分子 UV 和真空 UV 燈或含有衰減性準分子錯合物之雷射。準分子雷射通常使用惰性氣體(氬、氪或氙)和反應性氣體(氟或氯)之組合。在電力激發的適當條件下，製造擬分子(所謂的二聚體)，其僅能存在於激發態且可提供在紫外線範圍內的雷射光。準分子提供數個優點。例如，一些情況中，衰減性準分子錯合物適用於光固化燈，該燈同時令氧化銅熔融和光還原。一些例子中，準分子雷射釋出各種 UV 波長的高強度窄帶射線。許多情況中，準分子形成氣混合物具有單一主要窄放射帶。此外，準分子是將電子動力能量轉變成 UV 射線的有效率能量轉化器且準分子通常不具有自身吸收作用。在飽和效應開始限制自發性發射之前，可以極高功率密度抽取準分子系統。據此，以經最適化以將光能吸收進入金屬粒子膜之光譜輸出可建構極亮的 UV 和真空 UV 源。

一些情況中，添加劑可以含括於油墨調合物中，尤其是用以調整油墨黏度、表面能量、光熱容量和能量吸收性。黏度和表面張力較低的油墨在基板表面上之散佈較快速且較容易，而較高黏度和表面張力使得液體散佈獲較大控制。改變油墨黏度和表面張力之添加劑的一個例子是乙二醇。可噴墨的銅油墨的黏度必須低於 20 厘泊，且較佳

地介於 8 和 20 厘泊之間。表面張力必須低於 60 達因／平方公分，且較佳地介於 20 和 60 達因／平方公分之間。

一些情況中，沉積之油墨的電阻率隨著添加劑的量而改變。例如，當使用乙二醇作爲添加劑時，油墨電阻率隨著乙二醇量的提高而提高。較佳地，乙二醇在任何油墨調合物中的存在體積必須低於 10%。

一些實施中，在油墨黏聚物中之尺寸過大的導電性粒子無法用於油墨噴嘴。欲維持較小粒子尺寸，大的黏聚物可以藉機械方式碎化。例如，可以使用球磨法降低大粒子黏聚物的尺寸。如圖 7 中所示者，微流化或球磨法可以降低經光燒結之不同油墨調合物(圖中，經微流化的 B1-100B4 油墨)的電阻率。

欲製造撓性電子器件，奈米粒子油墨沉積在撓性基板(如聚醯亞胺或聚乙烯)上。適用於噴墨沉積之聚醯亞胺基板的例子是 DuPont 的 Kapton®材料。光燒結之後，Kapton®和其他聚醯亞胺基板不提供與銅之黏著力。一些情況中，聚醯亞胺表面在光燒結法期間內形成紋理但未損及基板。此外，通常，在光燒結期間內，聚醯亞胺與基板的黏著性提高。

一些實施中，撓性基板會在光燒結之後翹曲。此翹曲係銅和撓性基板在光燒結法期間內的熱性質不相稱的結果。此翹曲效應可藉由提高撓性基板的厚度、修飾銅層的厚度、或印刷和固化在基板背面上的補償層而獲得補償或減低。此外，可以藉由在光固化之前在基板上形成銅跡線

代替在基板表面上沉積一或多個連續的大面積膜而減低此翹曲效應。在光燒結法期間內，溫熱此基板可以進一步減少翹曲效應。

參考圖 8A，所示者爲用於同時或近同時進行奈米粒子銅膜之噴墨和光燒結的裝置 800。此裝置包括噴墨分佈器 802，其用以將銅油墨 801 分佈在基材 804 的表面上。裝置 800 亦包括光源 806，用以固化藉噴墨分佈器 802 沉積之油墨膜 803。此光源可爲雷射光源(脈衝或連續)、脈衝燈或聚焦光束。一些實施中，分佈器 802 之配置使其能夠沿著預定路徑遍及基板。此外，分佈器 802 之配置可以使得銅油墨於多個預定位置和時間點分佈於基板 804 上。光源 806 可以連接至噴墨分佈器 802 或經配置以獨立於分佈器 802 的方式運行於基板 800 上。光源 806 的配置方式可以在噴墨的膜藉分佈器 802 沉積之後，立刻進行光燒結。或者，光源 806 之配置方式可以在膜沉積之後，在預定時間點光燒結此膜，以使得油墨在光燒結之前乾燥。光源 806 和分佈器 802 的運動可藉電腦系統 / 控制裝置 808 控制。使用者可以編譯電腦 808 的程式，使得控制器自動令分佈器 802 和光源 806 在以預定路徑上移動。一些實施中，光源 806 和分佈器 802 固定且基板置於藉電腦 / 控制器 808 控制之可移動的平台上。

光燒結法的流程圖示於圖 8B。金屬油墨溶液混合(810)，然後使用分佈器 802 印刷或分佈在基板 804 上(812)。緊密地控制膜之沉積，以形成明確界定的圖案。

然後，此膜經乾燥(814)以消除水或溶劑。

一些情況中，可以在膜分佈之後且光燒結步驟之前進行熱固化步驟。基板和沉積的膜可藉烘箱固化或藉由將基板置於加熱器(如加熱板)上而固化。例如，一些實施中，在光燒結之前，此膜在空氣中於 100℃預固化 30 分鐘。或者，可以藉由將雷射導引至膜表面上的方式進行熱固化。在被稱爲直接書寫的方法中，乾燥和／或熱固化步驟之後，將來自光源 806 的雷射束或聚焦光導引至(816)膜表面上。此光用以令膜光燒結使其具有低電阻率。通常，在印刷／分佈和乾燥步驟之後，金屬膜絕緣。但是，在光燒結法後之後，絕緣膜成爲導電膜 809(請參考圖 8A)。

一些實施中，分佈器 802 用以沉積被覆膜或圖案的粗輪廓。通常，印刷技術可以使得輪廓尺寸達到約 10-50 微米或更大的等級。若須要較細輪廓，則可使用聚焦光或雷射細緻化或減小圖案／被覆膜，此情況中，可藉雷射的點尺寸或藉光束的焦點界定輪廓。通常，光可聚焦至 1 微米或更低。因此，可爲次微米輪廓。最終地，輪廓尺寸受限於導電膜中使用的奈米粒子的尺寸。金屬粒子可形成約 1-5 奈米等級的輪廓。

圖 9A 所示爲奈米粒子膜印刷成粗圖案輪廓 805 及然後使用光燒結而使圖案 805 細緻。使用標準印刷技術，藉由先在將奈米粒子油墨溶液印刷在基板 804 上而形成圖案 805 的金屬線。然後乾燥此油墨。圖 9A 的線寬度約 50 微米。俯視圖和邊緣圖示於圖 9A。然後，印刷線 805 經雷

射束或其他聚焦光源 806 至少部分光燒結。曝光時間 500 毫秒或較少的等級。光燒結區域以交叉線區域表示。鏡 807 和其他光學器件，及可移動的桌和光學器件，使得光源 806 可以橫跨基板 804 掃描而形成特定影像。

圖 9A 之光燒結法的流程圖示於圖 9B。混合金屬油墨溶液(910)且然後使用分佈器 802 印刷或分佈(912)在基板 804 上，此處形成被覆膜而未形成圖案或形成粗圖案輪廓。然後，此膜經乾燥(914)以消除水或溶劑。乾燥和/或熱固化步驟之後，來自光源 806 的雷射束或聚焦光束導至(916)膜表面上。未曝於雷射或聚焦光束的金屬膜通常鬆散地結合至基板 804 且可藉由清洗該基板而移除(918)。一些情況中，可藉由將黏著帶施用至膜表面及然後移除此帶的方式，移除未經光燒結的膜。方法中未使用之過量的油墨或金屬粉末可以被回收以製造更多油墨。或者，未固化的區域絕緣，膜之未固化的部分可以留在基板上。

藉由以雷射 806 光燒結此沉積膜，使用低能量時，可以在空氣中，在基板表面上形成明確界定的銅跡線。此外，雷射光燒結減少基板上之沒有油墨膜的區域之損傷。一些情況中，使用聚焦光束代替雷射進行光燒結。直接書寫方式得以改變所使用之每一後續基板的圖案。此外，形成圖案的步驟接近製程末端，可製造基板且基板在光燒結之前留在支撐印刷樣品的床上直到之後需使用時。

已經注意到，無論使用雷射、聚焦光束或閃光燈，光

燒結法可以空氣環境中進行。也可以使用惰性氣體環境。此外，也可以使用反應性氣體環境。反應性氣體環境係含有在光燒結法步驟之前和／或之後製造化學反應之一或多種元素的氣體。

由於雷射光束的小點尺寸，大面積的雷射光燒結是耗時的方法，此將導致低產能。反之，短脈衝燈可用以迅速光燒結以奈米粒子膜被覆的大型樣品。使用硬質光罩，所欲圖案可以轉移至樣品。使用類似於半導體工業中的光微影法中使用的光罩，能夠得到輪廓尺寸低於 25 微米的細微圖案。此光罩包括透明基板(如石英或玻璃)、及薄遮光膜(如鉻或其他金屬)。遮光區域包括遮光膜阻斷光線使得光線不會到達樣品的區域，遮光區域不包括使得光通過並燒結該油墨層的區域。

使用硬質光罩之光燒結法的例子示於圖 10A-10D。銅奈米粒子油墨膜 1000 先沉積在基板 1002 上。之後，光罩 1004 置於膜 1000 和基板 1002 上方。光罩 1004 可包括透光板 1005 和形成於板上的金屬圖案 1006。之後，藉由曝於穿透光罩 1004 的光源，此油墨膜 1000 選擇性地光燒結。光源(未示)可爲脈衝燈，其提供 2 焦耳／公分能量密度和低於 500 毫秒且較佳地低於 350 微秒的脈衝寬度。也可以使用其他光源。此光燒結可以在空氣中，於常態溫度和壓力下發生或在包括如氫形成氣或氮氣的惰性氣體中發生。曝光之後，導電膜層 1008 和非導電膜 1010 留在基板 1002 上(請參考圖 10C)。然後移除非導電膜 1010(請參考

圖 10D)。

通常，奈米粒子油墨膜可藉由令膜曝於來自正面(即，有油墨沉積的面)的光而光燒結。以此方式，此光以無須通過基質的方式直接衝擊油墨。此方式有許多優點，特別是當基板爲所使用的光的吸收劑時。有利的例子亦可爲令沉積的奈米粒子膜曝於來自穿透基板的光以光燒結此油墨。例如，在銅奈米粒子油墨膜在 Kapton®基板上的情況中，油墨曝於來自基板背面的光，此可改良奈米粒子膜和基板之間的黏著性，此因吸收大部分的光且到達最高溫度的銅層接近 Kapton®基板表面之故。特別有利地，膜的厚度大至照射的光無法到達介於奈米粒子膜和基板之間的界面層。若界面層未被固化，則黏著性將變得極差。

越來越感興趣的是在撓性基板(如聚醯亞胺和聚乙烯..等)上施用導電性導體，以應用於撓性顯示器、智慧型封裝和低成本電子標籤。用以生成導電圖案的主要方法係用於大於 100 微米輪廓和薄膜的網版印刷及用於小於 100 微米輪廓的蝕刻印刷法。導體的噴墨印刷係製造明確界定輪廓之有希望的方法。但是，噴墨印刷欲達到低於 50 微米的細微圖案非常困難且花費高。可噴墨印刷的導電性油墨須要低加工溫度以便沉積在有機基板上。通常須要後續的熱處理以達到所欲導電性。用於銅，當銅經熱處理時，須要惰性環境來防止銅的氧化反應。後固化溫度越高，可達到的導電性越佳。此意謂僅能使用熱安定的基板。經印刷的金屬粒子之效能亦隨著基板而有顯著變化–在導電性、

黏著性和均勻性方面。噴墨本身爲低黏度技術且因此，金屬奈米粒子油墨中之金屬之以體積計的含量低。此有效地限制線上印刷的速度，此因須要多重通道以沉積所須的金屬含量之故。最後，目前，奈米粒子方式主要受限於銀，此因其他金屬須要較高溫度和／或惰性環境之故。用於大量生產應用時，這些材料的成本相當高。因此，須要有具有用於要求成本有效的大量製造之許多應用的潛力之更便宜的金屬，如銅。

迅速光學固化(包括具適當波長的脈衝雷射和短脈衝燈)已被用以固化金屬油墨。雷射直接書寫技術可用以使金屬膜形成圖案。但是，由於雷射光束的小面積，其無法藉由直接使用硬質光罩的方式而製造大面積之明確界定的圖案。另一方面，使用雷射直接書寫法，非常難達到高產能製造。但是，短脈衝燈不僅能夠固化在相當大面積上的金屬膜，同時也會因爲使用半導體工業中的光微影法極常使用的硬質光罩而形成金屬膜圖案。但是，使用燈的一般光微影法僅藉由光阻物外露而製造所須圖案。

此處，高能量和短脈衝光學燈或雷射用以於低溫固化金屬油墨，並同時使用硬質光罩使金屬油墨形成圖案。藉由使用半導體工業中的光微影法所用之類似的光罩，此方法具有提供小於 50 微米的極細微圖案的潛力。最重要地，低成本銅油墨可以在空氣中固化和形成圖案，以製造用於多種應用(如 RFID(無線射頻辨視系統)天線)的導電性圖案。

金屬油墨(如低成本銅油墨)可以沉積在聚合物或紙基板上。噴霧、洩降、旋轉塗佈、和其他印刷方法可用以沉積此金屬油墨。在空氣中預固化之後，仍絕緣的銅膜將可用於迅速光學固化。具有所欲圖案(如圖 23 中所示的 RFID 天線)的光罩可用以得到所設計的圖案。

藉硬質光罩界定之未固化的區域通常在基板上的黏著性極差並絕緣(> 2 x 10^7 歐姆)，經固化的區域具有極佳黏著性和高導電性。在未固化區上的金屬可藉溶劑或水輕易洗除且亦可被收集和回收用以製造新的金屬油墨。由於未固化區絕緣，所以這些金屬粒子對於導電圖案之形成沒有影響並因此也可以留在基板上。

實例 5. 在聚醯亞胺基板上固化銅油墨

銅油墨經調配以用於低成本沉積技術，如噴霧、洩降和旋轉塗佈。此銅油墨包含銅奈米粒子、載劑和分散劑。此載劑可爲異丙醇(IPA)或甲苯或丁苯或水..等。胺(如己胺)作爲銅奈米粒子的分散劑。銅奈米粒子的尺寸範圍由 2 奈米至 200 奈米。銅負載濃度可由 10%至 50%。油墨中之分散劑的負載濃度可由 1%至 30%。藉由使用洩降法，此銅油墨沉積在聚醯亞胺基板上。固化之前，銅膜的厚度可由 1 微米至 10 微米。光學固化之前，此銅膜在空氣中於 100℃ 預固化 30 分鐘。預固化的膜絕緣且電阻率超過> 2 x 10^7 歐姆。

藉由曾用以製造用於半導體工業的光微影法中之光罩

之類似的方法，可以在熔融的氧化矽或石英上製造設計的圖案。超過 100 奈米厚的金屬膜(如鉻)可以沉積在於光波長由近紅外至紫外光下呈現透明的基板上。透明基板的厚度可薄至 0.2 毫米或更高，此取決於圖案的解析度有多高。藉由使用光微影工具和蝕刻，可製造設計的圖案。

使用高功率氙燈並傳輸至多 2 焦耳／公分能量密度和至多 350 毫秒脈衝寬度的光學系統以固化銅油墨，此如圖 10A-D 所示者。光學固化可以在空氣中於室溫進行。固化法亦可於低溫且在惰性環境(若需要的話)中進行。光學固化之後，自銅膜得到的電阻率在約 10^{-5} 歐姆–公分至 3×10^{-6} 歐姆–公分的範圍內。膜的非揮發性組份爲其總量之低於 10%。重覆沉積和曝光步驟製造多層導電膜。固化膜中的氧化銅濃度不超過 30%。自銅油墨可製造 RFID 天線導電圖案，此述於圖 23 中。

實例 6. 使用標準光罩在聚醯亞胺基板上固化銅油墨

圖 24(a)所示者係半導體工業中使用之在石英板上製造的標準光罩。暗色區域係使得高能量光通過的開口，而其餘的區域係經金屬膜塗佈，其反射和吸收所接收的高能量光。通過光罩開口之所接收的高能量光將選擇性地燒結在基板上的銅油墨並留下銅油墨之未經高能量光照射的其他區域。經曝光的銅油墨區域熔融並黏著至聚醯亞胺基板，且未曝光的區域在基板上的黏著性極弱。圖 24(b)顯示，在銅油墨之未曝光的區域藉由以水或其他溶劑清洗而

移除或簡單地以帶移除之後，得到對應光罩之有確實圖案的銅膜，銅跡線的清晰度與使用的光罩所界定者相同。此證實銅圖案的清晰度取決於光罩的清晰度。

使用高清晰度光罩，銅跡線清晰度可達到微米或甚至次微米。

實例 7. 使用標準光罩在聚醯亞胺基板上固化銅油墨

圖 25(a)所示者係自 Kapton 膜製造的遮罩。白色區域是 Kapton 基板的開口，其使得高能量光通過。此 Kapton 膜會吸收一些 UV、可見和紅外光，使得通入的光之能量不足以燒結奈米粒子，而通過開口的高能量光具有的能量足以燒結奈米粒子。圖 25(b)顯示，在未曝光的區域以水或溶劑清洗或使用帶移除之後，得到確實對應 Kapton 遮罩之有圖案的銅膜。

奈米粒子油墨調合物可包括一或多種保存奈米粒子的載劑(如溶劑)。這些尤其包括，例如，異丙醇(IPA)、甲苯、丁苯和水..等。此油墨調合物亦可包括分散劑以增進奈米粒子在載劑中之分散性。分散劑的例子是胺(如己胺)。奈米粒子的尺寸範圍可由直徑爲 2 奈米至 1000 奈米。奈米粒子在溶劑中之濃度可由 10%至 50%。分散劑濃度可由 1%至 30%。

如前文討論者，氧化銅存在會提高奈米粒子膜的電阻率。有數種方法可以移除或降低氧化銅的量。這些技術通常必須在調合油墨溶液之前，自奈米粒子移除氧化物。例

如，藉由將抗壞血酸或乙二胺的溶液施用至銅奈米粒子的方式移除氧化銅。抗壞血酸或乙二胺溶液將氧化銅還原成銅。一旦移除氧化銅，奈米粒子可以加至油墨溶劑中。此奈米粒子可以在惰性環境(如形成氣、氮或氬)中添加，以防止再在奈米粒子上形成氧化物。一些情況中，奈米粒子可經包封以防止在熱固化或光燒結法期間內形成氧化物。此包封材料是 NanoSal™，一種有專利的材料，其由固態奈米球所組成，可自 Salvona Technologies 取得。一些情況中，油墨調合物可以包括將在原處自奈米粒子移除氧化物的材料。此化合物是乙醛酸。

一些實施中，可以使用摻入油墨調合物中的溶液移除氧化物。例如，一些油墨調合物可包括乙醛酸以移除氧化銅。此銅奈米粒子先加至乙醛酸中，該乙醛酸移除至少一部分存在於奈米粒子上的氧化銅。然後，奈米粒子-酸溶液加至含水和/或 IPA 的溶液中，以提供油墨調合物。可以使用油墨調合物之音波處理，進一步移除剩餘的氧化銅。然後，此溶液逐滴沉積或印在基板上並乾燥。

下面的表 8 列出 XRD 數據，其指出在空氣中乾燥之經乙醛酸處理的奈米粒子膜及另一在 60℃ 烘箱中乾燥 1 小時之經乙醛酸處理的奈米粒子膜之氧化銅含量減低。表 8 亦含括未經乙醛酸處理的奈米粒子膜的數據。此油墨調合物包括 20-40 奈米的銅奈米粒子。此乙醛酸溶液包括 1 克銅、4 毫升水和 0.1 克乙醛酸。如由表 8 可見者，就在 60℃ 烘箱中乾燥 1 小時之經乙醛酸處理的膜而言，由

XRD 峰的高度和面積表示，Cu_2O 對銅的相對比例低。

表 8.

銅奈米粒子 (NPs)	溶液		Cu_2O：Cu (高度)	Cu_2O：Cu (面積)
20-40 奈米的奈米粒子之油墨調合物			1：5.2 (16% Cu_2O)	1：2 (34% Cu_2O)
經乙醛酸(GA)處理之 20-40 奈米的奈米粒子之油墨調合物	1 克 Cu NPs+4 毫升水+0.1 克 GA	空氣乾燥	1：11 (8% Cu_2O)	1：5 (17% Cu_2O)
		於 60℃烘箱乾燥 1 小時	1：29 (3% Cu_2O)	1：12 (8% Cu_2O)

使用脈衝雷射束之製造法因爲其能夠製造接近 100 奈米解析度的二或三維(2-D 或 3-D)微構造，所以吸引許多目光(S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon absorped photopolymerization", Opt. Lett. 22, 132-134 (1997)；S. Maruo, H. B. Sun, T. Tannaka and S. Kawata, "Finer features for functional devices", Nature 412, 697-698 (2001))。但是，由光聚合物製造的 2-D 和 3-D 微構造係非導電性，所以其於微電子裝置和 MEM (微電子機械系統)之使用受到限制。欲克服此限制，一些研究群研究使用二-光子法之金屬微構造的 3-D 直接書寫(T. Tannaka, A. Ishikawa and S. Kawata, "Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimension electrically conductive metallic microstructure", Appl. Phys. Lett. 88,

081107 (2006))。這些方法基於金屬離子(如銀和金)的光還原反應。其他研究群使用含有金屬離子的聚合性膜製造金屬微構造(T. Baldacchini, A. C. Pons.等人，"Multiphoton laser direct writing of two dimensional silver structure", Opt. Express 13, 1275-1280(2005))。這些方法因爲製程之後剩餘的聚合性基質或殘渣而無法製造高導電性導體。銅是最廣爲使用的電子材料且其比銀和金便宜得多。隨著半導體裝置密度的提高及電路元件尺寸的變小以達到較佳效能，在後段製程(BEOL)中的電阻容量(RC)延遲時間提高並控制電路效能。銅互聯因爲其相較於傳統鋁互聯的低電阻，而已用於矽積體電路。相較於其他金屬(如銀)所未具有者，銅亦具有高電子遷徙電阻，使其爲用於半導體工業中之互聯的最佳選擇。

經電鍍的銅、經化學蝕刻的銅、和經物理和化學蒸氣沉積的銅最常用於電子工業。通常須以光微影加工製造經設計的銅跡線。已經知道雷射誘發的銅沉積係迅速製造和修補導電性跡線和電路之有潛力的技術。下列之雷射直接書寫技術的優點使其得以高產能和低成本製造導電性銅微構造：

1) 高導電性微構造的直接書寫不須任何光微影製程。可以不費力地去除剩餘之未經處理的材料。

2) 不須要極常用於經電鍍的銅之晶種層。

3) 此添加的光微影技術花費不高(不須要光微影術)且產能高。藉由使用高速定位系統和在大氣中的掃描雷射

束，可以直接在預期位置製造微米和次微米-構造。

4) 可以雷射-雷射法，未使用任何光微影製程，構築導電性 3-D 微構造。

在使用光罩的雷射書寫或光燒結中，根據感興趣的裝置的要求選擇多種油墨先質化學品(D.S.Ginley 等人，Electrochemical and Solid-State Letters, 4(8), C58 (2001))。使用具有短高強度光脈衝之微秒脈衝期間的光燒結系統，銅奈米油墨經燒結以極佳黏著性用於塑膠基板。使用此微秒脈衝燈，在空氣中和室溫下，在撓性基板上得到具有鏡平坦表面的銅膜、非常低含量的有機殘渣、極佳黏著性和低電阻率(接近整體銅)。使用單一脈衝，此方法可以將銅奈米油墨燒結遍佈於大面積，以製造低解析度的銅跡線，且此適用於在撓性基板上之連續捲軸式印刷之成本有效的製造。但是，使用相對長的脈衝，非常難達到良好黏著性和足夠的脈衝能量，以光燒結矽基板上的銅奈米粒子。其原因在於無機基板(如矽)具有更高的導熱性和熔點。使用長脈衝光，自高密度光子轉移至基板和環境的熱的百分比較使用較短的脈衝光時高得多。使用超短雷射系統，將能夠達到銅奈米粒子的完全燒結及得到在矽上之良好黏著性。此外，超短脈衝雷射亦可具有更有效之將氧化銅轉化成金屬銅的光還原作用，此因爲燒結法的超短時間，所以不會有再氧化反應之故。毫微秒雷射和甚至飛秒雷射將造成更高溫度用於奈米粒子之燒結，且較少變爲再氧化物並製造微輪廓銅跡線。

與 TSV 晶片連接相關的技術包括 TSV 形成、絕緣體／阻擋層／晶種層沉積、導孔銅填充法、表面銅移除、晶圓薄化、檢查、測試..等。加工韌性和銅的沉積速率是實現 STV 晶片整體化之最重要的技術。現在，經電鍍的銅在填充導孔方面係首選。通常有三種類型的導孔填充法；沿著導孔的側壁加襯、完全填滿導孔及在導孔上方形成腳柱以完全填充(B .Kim and T. Ritzdorf, SEMI Technology Symposium (STS) Proceedings, Semicon Korea, p.269 (2006))。多種穿透矽–導孔(TSV)整體化程序可藉在製程中何時製造導孔的方式分類。通常，使用深度反應性離子蝕刻法，將導孔或孔蝕穿矽。之後以藉 CVD 技術沉積的介電套管對此孔加襯。然後，藉物理蒸氣沉積法(PVD)沉積擴散阻擋層和銅晶種層，且以經電鍍的銅充填此孔。使用電鍍銅充填導孔有數個主要缺點：

1) 使用電鍍法，須要長時間才能充填縱橫比高的導孔。

2) 必須研發用以沉積用於銅電鍍之阻擋層／晶種層的 PVD 設備，以在高縱橫比導孔中具有均勻塗層。

3) 須改良化學品和添加劑以充填導孔。化學添加劑之消耗亦爲關鍵。

4) 須以光微影製程製造銅跡線。

目前半導體工業購買的填充導孔開口約 10-40 微米，深 50-100 微米，間隔 20-50 微米。也須要較小輪廓。目前，使用 TSV 技術的主要挑戰在於如何使得成本有效並

具高產能、以無空隙的方式充填導孔及得到良好的電力結果。

藉由使用低黏度銅奈米油墨，可以藉噴墨印刷或浸泡沉積的方式充填導孔。於 100℃在空氣中預固化之後，奈米粒子將於之後藉脈衝的雷射束或具光罩的高能量閃光燈燒結。使用掃描系統和多層沉積，能夠製造經雷射燒結或光燒結的銅 3-D 微構造以在空氣中於室溫充填導孔。不須要晶種層便可沉積於導孔中。此方法直接、迅速且無須使用昂貴材料，僅須將材料沉積在基板上的所欲位置，而慣用方法，光微影法，將金屬塗層施用在整個基板上並藉化學蝕刻移除所不欲的層，製造大量毒性廢料。因此，此雷射誘發的導電性微構造提供用於電子工業之成本有效且高產能的技術。

圖 22 所示者爲將銅奈米油墨充填至導孔中並藉高速定位和掃描的聚焦雷射燒結銅奈米粒子，提供高產能和低成本製造 2-D 或 3-D 導電性微構造之方法。步驟(a)中，噴墨或浸泡沉積可用以將銅奈米油墨充填至導孔中。步驟(b)中，乾燥並移除在油墨中的溶劑。步驟(c)中，藉由施用光罩，合併使用高速定位系統和掃描雷射束或高能量閃光燈，銅油墨將在極短時間內燒結並黏著至基板。未燒結的銅油墨因爲黏著性欠佳而可被輕易剝除。

在單一晶片上，有數百萬個銅微跡線用於連接，以雷射直接書寫製造將非常耗時。“鑲嵌電鍍的銅”目前爲此領域的主流。介於晶片之間的 TSV 數非常有限。因此，一

旦與市售的高速和高精準度定位系統合併，用於 3-D 封裝的雷射燒結奈米粒子係滿足高產能和低成本製造需求之可行的技術。

一些實施中，奈米粒子油墨調合物可用以形成平面基板上的導電圖案以外的裝置。例如，奈米粒子油墨調合物可用以提供經金屬塗佈的纖維。經金屬塗佈的纖維(如經鎳和銅塗佈的纖維)通常用於碳複合物或金屬複合物工業，以提供高強度和導電性材料。但是，藉電沉積形成經金屬塗佈的纖維，通常要求此纖維具有導電性。雖然碳纖維可以具有某些程度的導電性，但其他纖維(如尼龍、Kapton®、Kevlar®和其他以聚合物爲基礎的材料)爲非導電性。據此，難以在那些纖維上進行電沉積處理。

欲以金屬塗佈導電性和非導電性纖維，纖維可以浸在含有鎳、鉻、銅和／或其他金屬奈米粒子的奈米粒子油墨調合物中。油墨經乾燥以移除溶劑之後，纖維可以曝於光源以進行光燒結。取決於油墨調合物，將改變光的功率。如前文解釋者，金屬奈米粒子將會在光燒結步驟期間內熔融而提供黏著至纖維的高導電性金屬塗層。一些情況中，此方法可以圖 11 的例子中所示的批次法完成。

圖 11 所示者爲使用金屬油墨和光燒結之塗佈纖維的連續捲軸法。纖維 1100 自線軸 1102 分佈且然後進入油墨浴 1104 中。其他方法(如噴霧)亦可用以將油墨塗佈在纖維上。此外，可以使用塗佈的範圍不及纖維整個周邊之方法。然後，經塗佈的纖維 1106 通過乾燥機 1108 以移除油

墨中的水和／或溶劑。然後，經乾燥和經油墨塗佈的纖維1110通過光燒結站1112。此站1112可包括一系列的閃光燈，此閃光燈短時間活化以照射經油墨塗佈的纖維。可以安排燈活化的時間點，使得纖維不會有照射超過一次的部分。此外，可以安排站1112以使得照射和固化的範圍低於纖維1110的整個周邊。然後，藉纖維收線軸1116捲起經光燒結的纖維1114。或者，纖維可被切成段並堆疊。此方法可以使用個別纖維或纖維束操作。

類似方法亦可用於短纖維或切碎纖維。此纖維可以與金屬粒子油墨混合且然後纖維自溶液移出並乾燥。在乾燥之前或之後，其可放置在移動的表面上。表面可以移動通過光燒結站，然後收集和包裝或送至進一步加工步驟。此移動的表面亦可爲透明表面，以使得光通過。

已描述本發明的數個體系。雖然如此，應瞭解能夠在不偏離本發明之精神和範圍的情況下，作出許多修飾。其他體系在下列申請專利範圍之範圍內。

【符號說明】

100：系統

102：基板

104：印刷裝置

106：儲存隔室

300：奈米粒子

302：金屬

304：金屬氧化物層

306：醇

800：裝置

801：銅油墨

802：噴墨分佈器

803：油墨膜

804：基材

805：粗圖案輪廓

806：光源

807：鏡

808：電腦

809：導電膜

810：步驟 1：製造金屬油墨溶液

812：步驟 2：將該油墨以預定圖案印刷在基板上

814：步驟 3：乾燥該油墨以移除水或有機溶劑以留下金屬粒子膜

816：步驟 4：光固化該金屬粒子膜以製造導電膜

910：步驟 1：製造金屬油墨溶液

912：步驟 2：將該油墨印刷或分佈在沒有圖案或有部分圖案或有粗略圖案的基板上

914：步驟 3：乾燥該油墨以移除水或有機溶劑以留下金屬粒子膜

916：步驟 4：使用聚焦光束光固化該金屬粒子膜以製造具界定圖案的導電膜

918：步驟 5：自基板移除未固化的銅材料

1000：銅奈米粒子油墨膜

1002：基板

1004：光罩

1005：透光板

1006：金屬圖案

1008：導電膜

1010：非導電膜

1100：纖維

1102：線軸

1104：油墨浴

1106：經塗佈的纖維

1108：乾燥機

1110：經油墨塗佈的纖維

1112：光燒結站

1114：經光燒結的纖維

1116：纖維收線軸

公告本

發明摘要

※申請案號：104114062 (由099109332分割)

※申請日：099年03月26日 ※IPC分類：C09D 11/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2014.01)
B05D 5/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

由金屬油墨形成導體之方法

Method of forming a conductor from a metallic ink

【中文】

一種金屬油墨，其包括載劑、多種銅奈米粒子、和醇。該導電性金屬油墨可以藉由包括噴墨印刷和洩降(draw-down)印刷之方法沈積在基板上。該油墨可以經預固化和固化而在基板上形成導體。

【英文】

A metallic ink including a vehicle, a multiplicity of copper nanoparticles, and an alcohol. The conductive metallic ink may be deposited on a substrate by methods including inkjet printing and draw-down printing. The ink may be pre-cured and cured to form a conductor on the substrate.

圖式

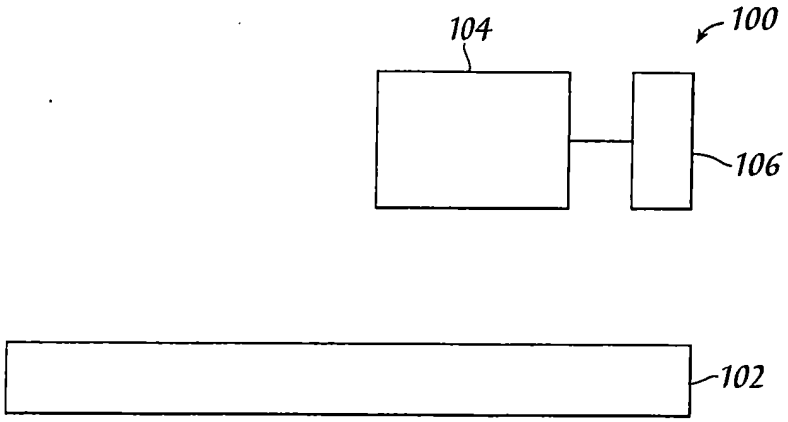

104
100
106
102

圖1

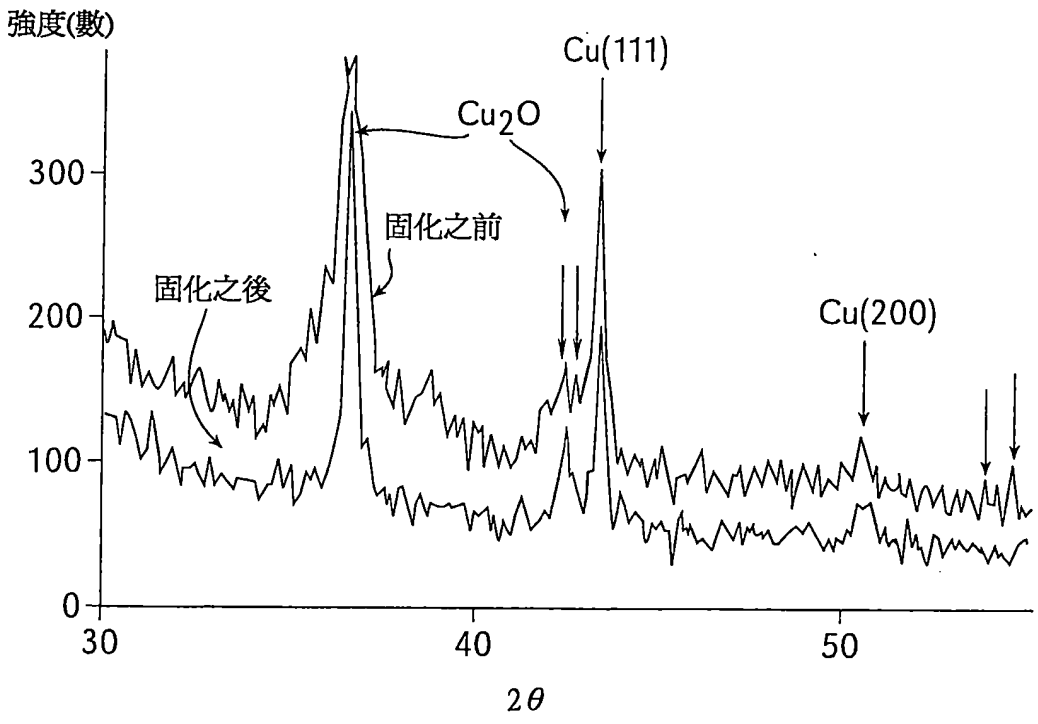

強度(數)
Cu(111)
Cu2O
300
固化之前
固化之後
200
Cu(200)
100
0
30
40
50
2θ

圖2A

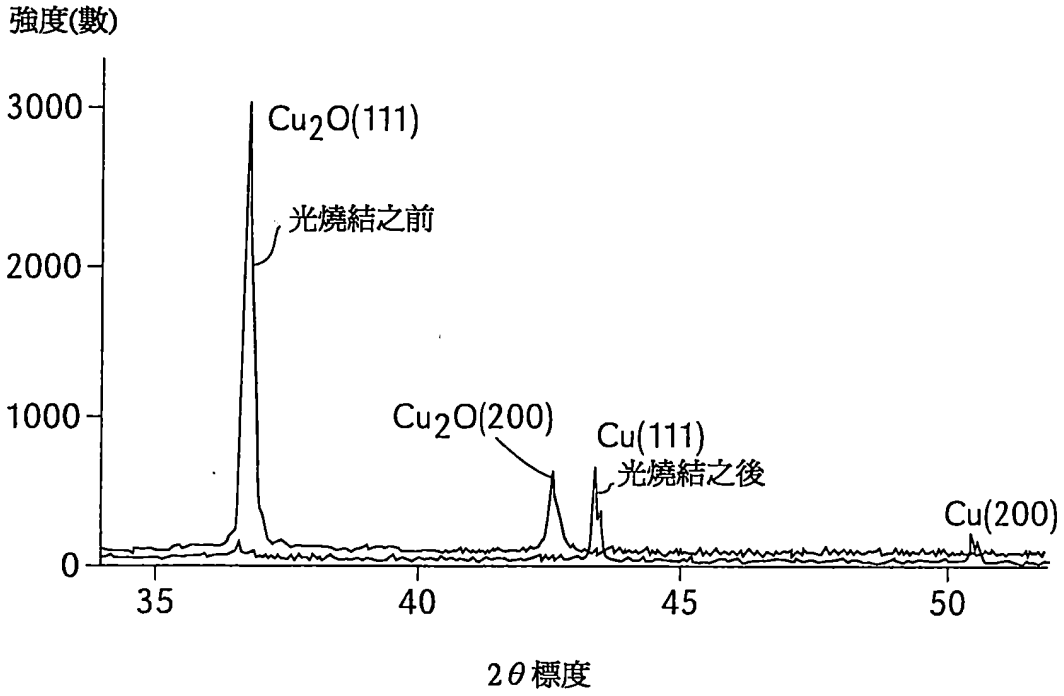

強度(數)
3000
2000
1000
0
35
40
45
50
Cu2O(111)
光燒結之前
Cu2O(200)
Cu(111)
光燒結之後
Cu(200)
2θ標度

圖2B

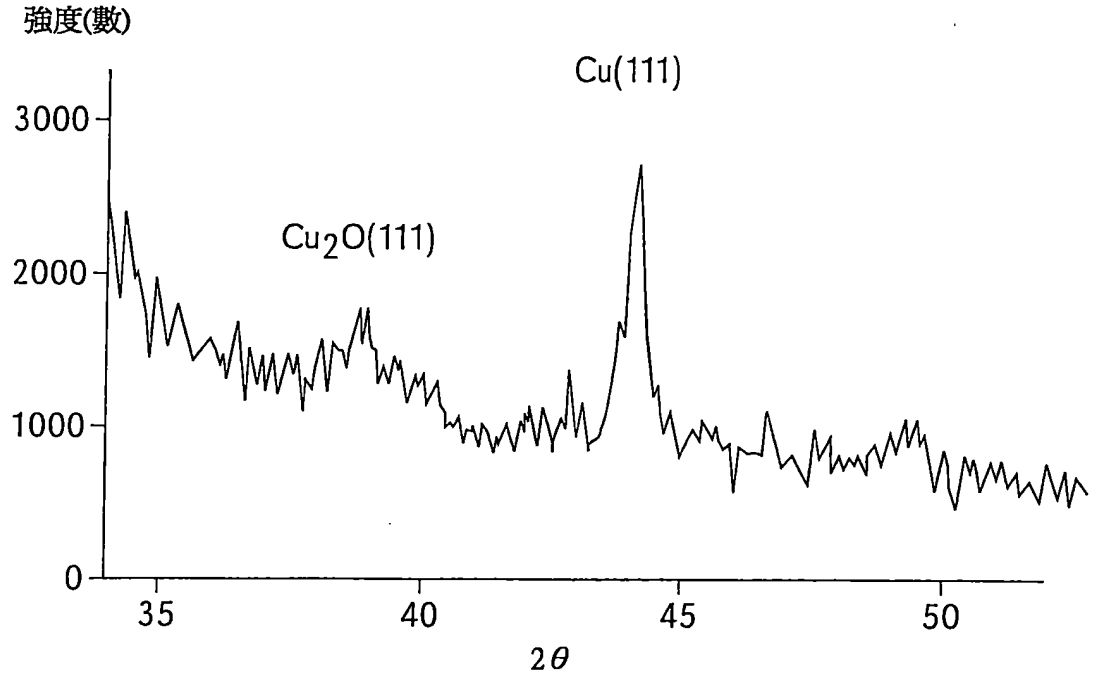

強度(數)
Cu(111)
3000
2000
1000
0
Cu2O(111)
35
40
45
50
2θ

圖 3A

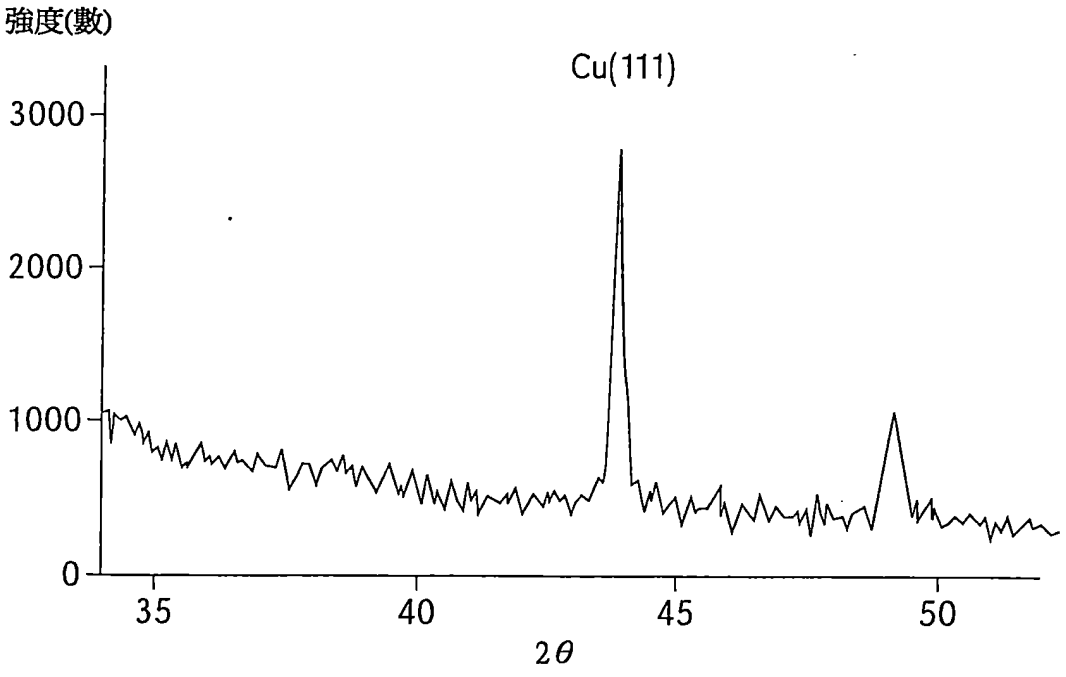

強度(數)
Cu(111)
3000
2000
1000
0
35
40
45
50
2θ

圖 3B

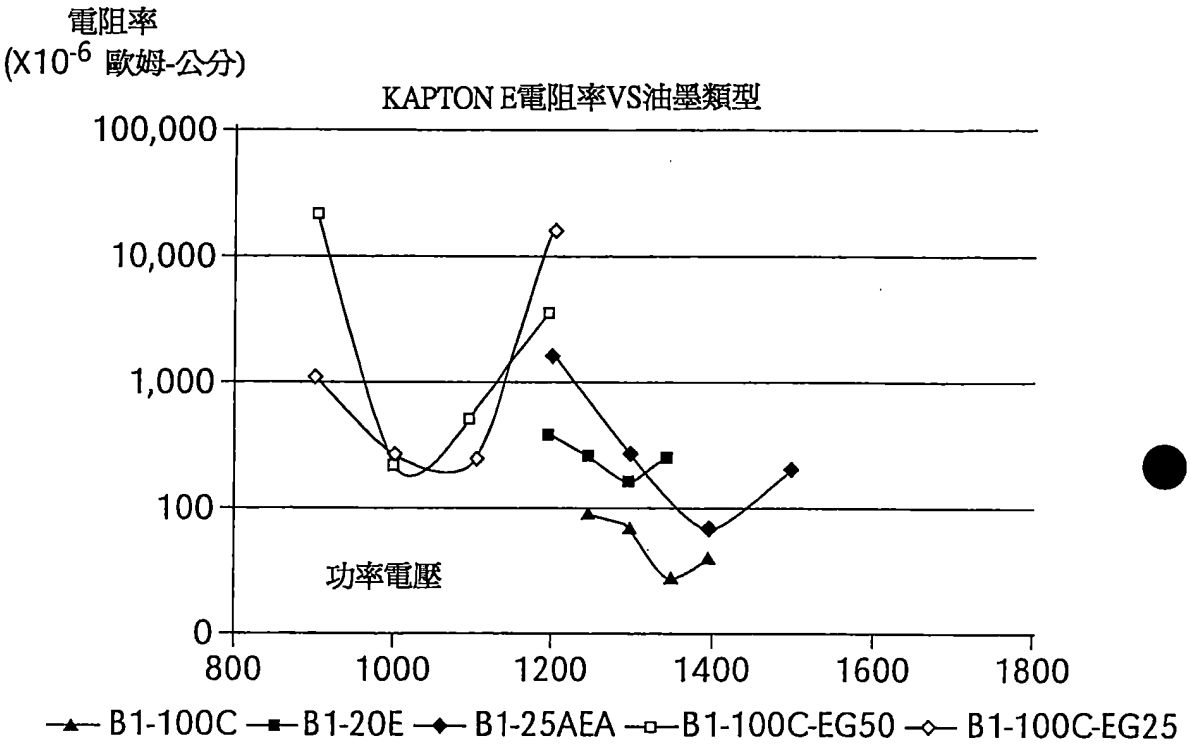

電阻率
(X10-6 歐姆-公分)
KAPTON E電阻率VS油墨類型
100,000
10,000
1,000
100
0
功率電壓
800
1000
1200
1400
1600
1800
B1-100C
B1-20E
B1-25AEA
B1-100C-EG50
B1-100C-EG25

圖4

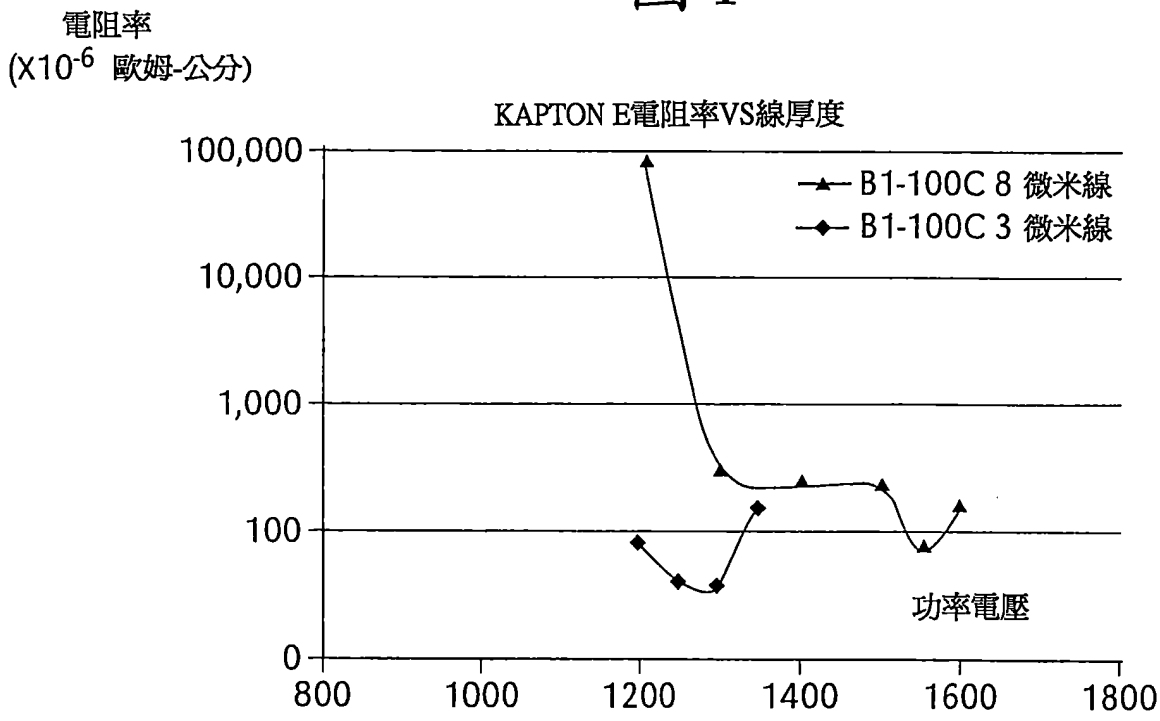

電阻率
(X10-6 歐姆-公分)
KAPTON E電阻率VS線厚度
100,000
10,000
1,000
100
0
B1-100C 8 微米線
B1-100C 3 微米線
功率電壓
800
1000
1200
1400
1600
1800

圖5

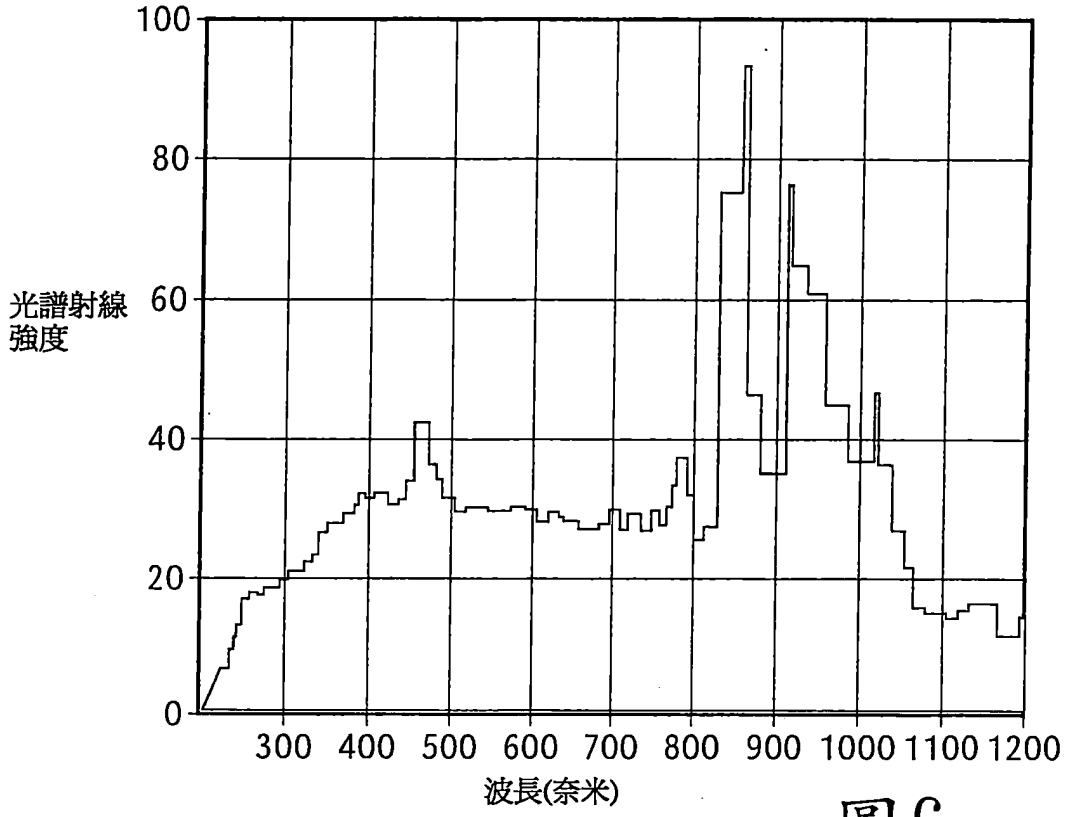

100
80
60
40
20
0
光譜射線
強度
300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200
波長(奈米)

圖6

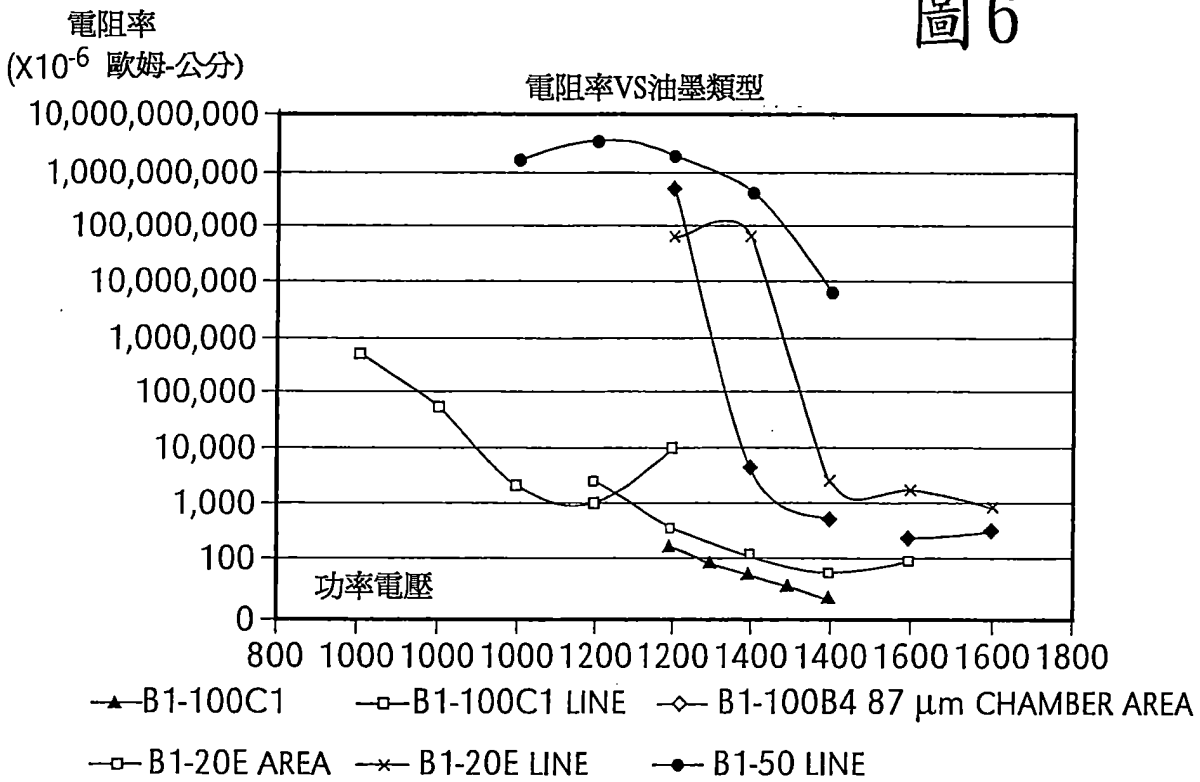

電阻率
(X10-6 歐姆-公分)
電阻率VS油墨類型
10,000,000,000
1,000,000,000
100,000,000
10,000,000
1,000,000
100,000
10,000
1,000
100
0
功率電壓
800 1000 1000 1000 1200 1200 1400 1400 1600 1600 1800
B1-100C1
B1-100C1 LINE
B1-100B4 87 µm CHAMBER AREA
B1-20E AREA
B1-20E LINE
B1-50 LINE

圖7

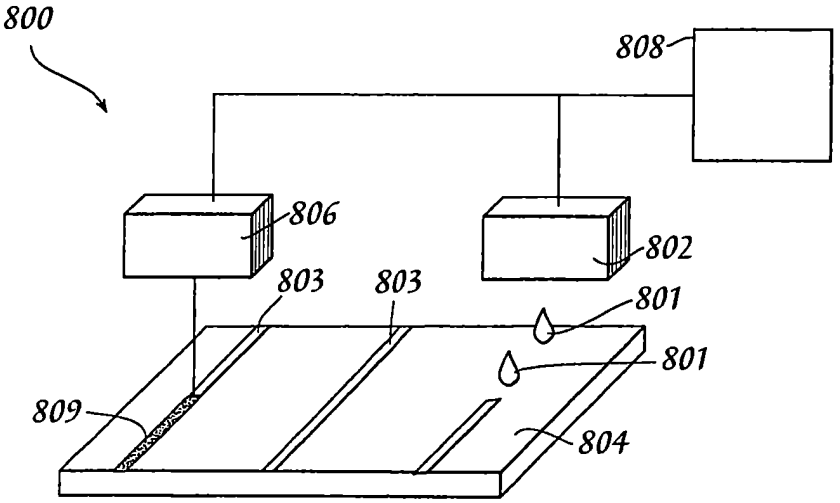

800
808
806
802
803
803
801
801
809
804

圖8A

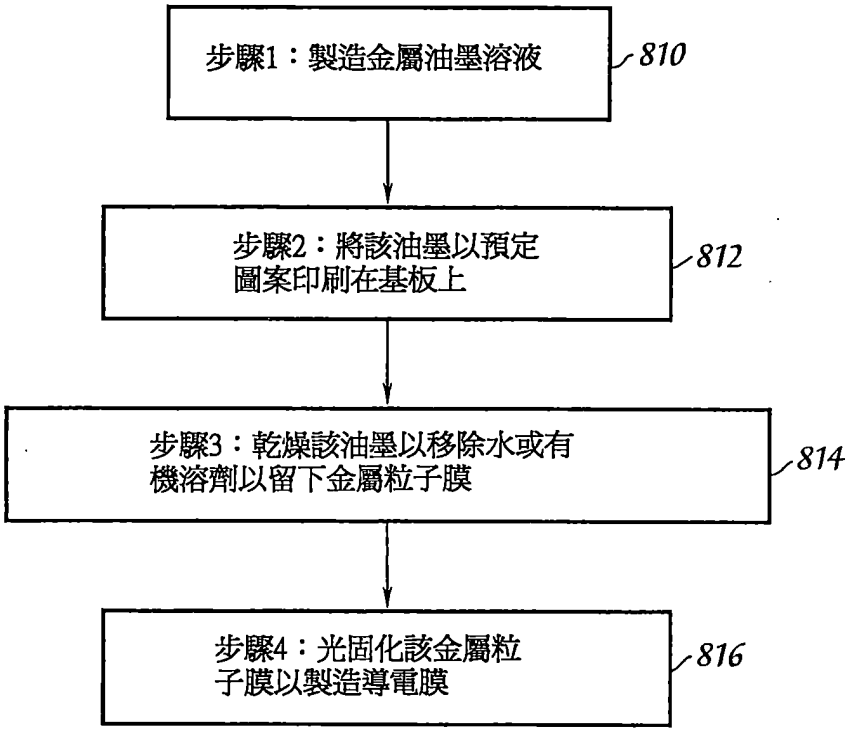

步驟1：製造金屬油墨溶液
810
步驟2：將該油墨以預定圖案印刷在基板上
812
步驟3：乾燥該油墨以移除水或有機溶劑以留下金屬粒子膜
814
步驟4：光固化該金屬粒子膜以製造導電膜
816

圖8B

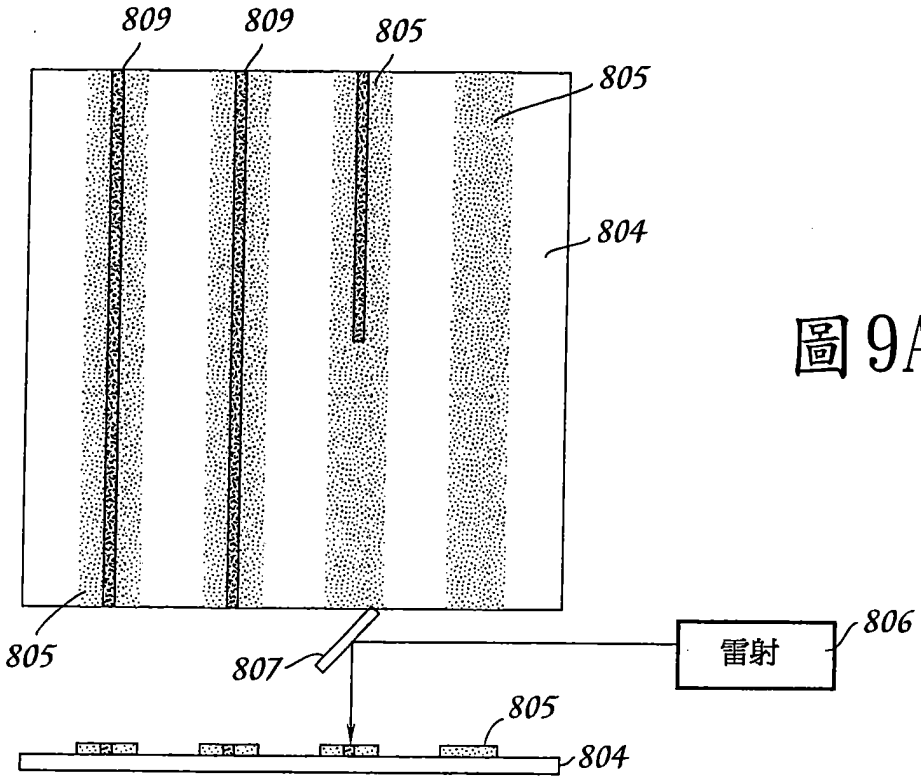

809
809
805
805
804
805
807
雷射
806
805
804

圖9A

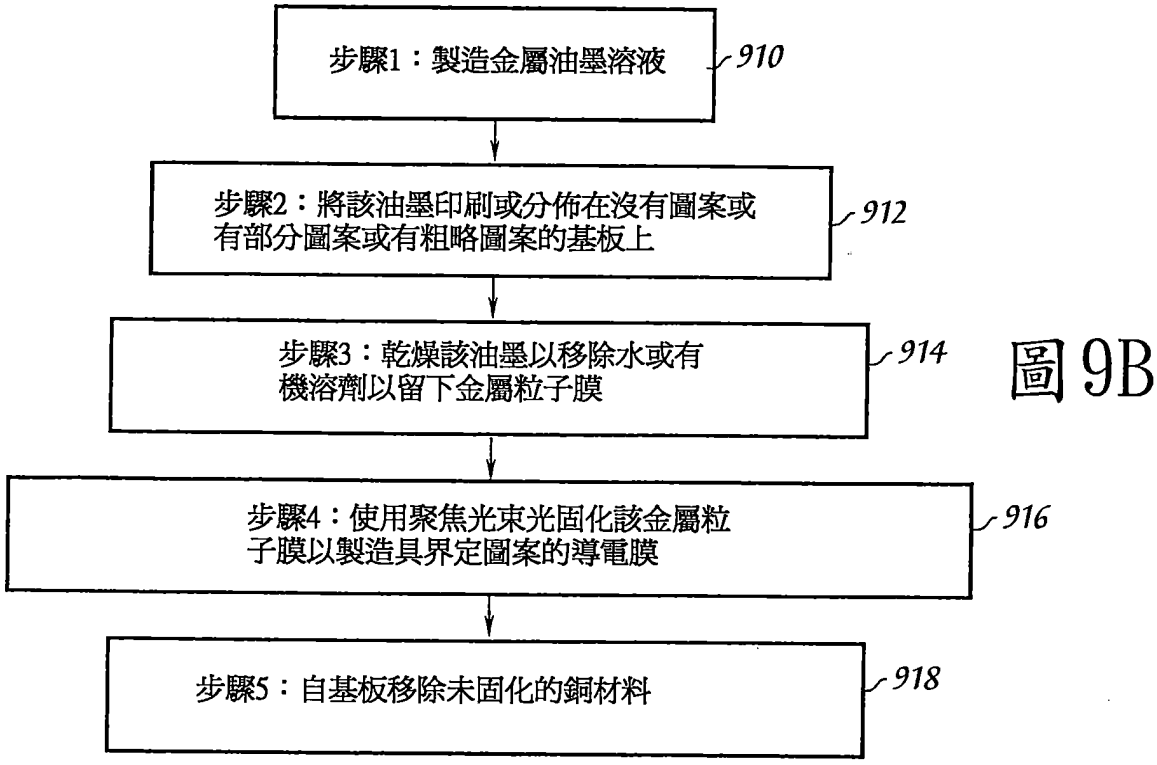

步驟1：製造金屬油墨溶液
910
步驟2：將該油墨印刷或分佈在沒有圖案或有部分圖案或有粗略圖案的基板上
912
步驟3：乾燥該油墨以移除水或有機溶劑以留下金屬粒子膜
914
步驟4：使用聚焦光束光固化該金屬粒子膜以製造具界定圖案的導電膜
916
步驟5：自基板移除未固化的銅材料
918

圖9B

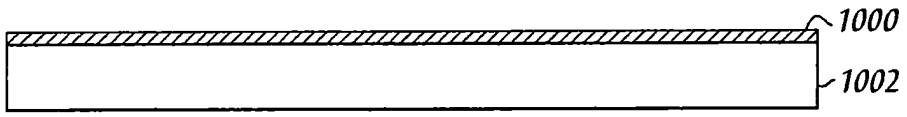


圖10A

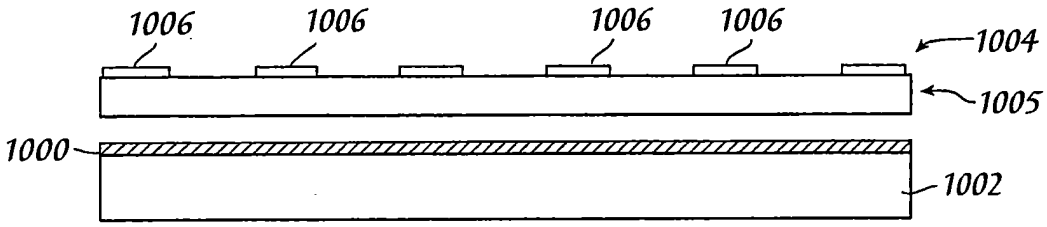


圖10B

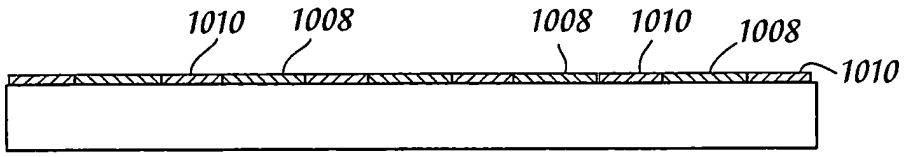


圖10C

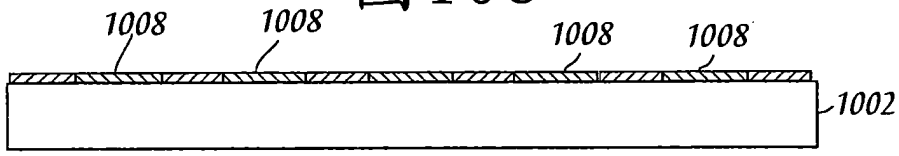


圖10D

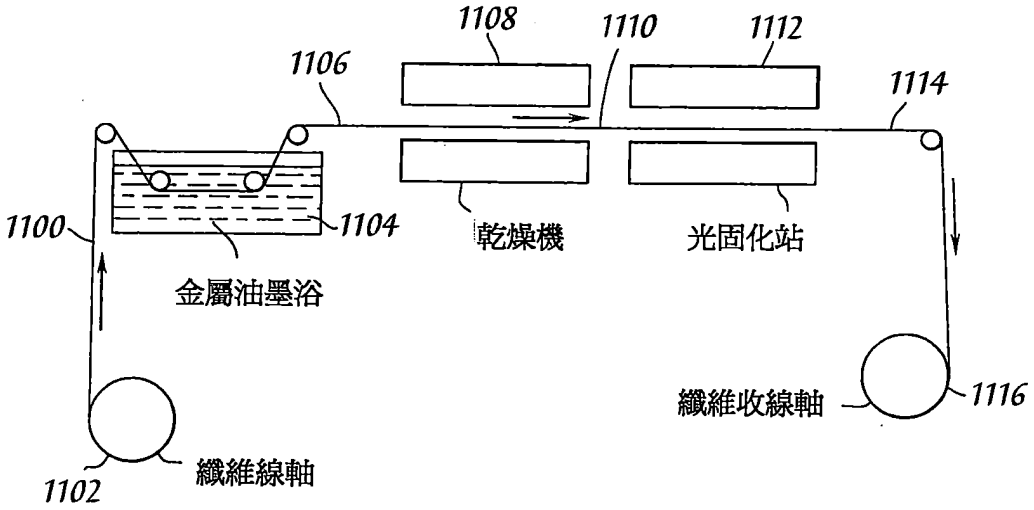

1108
1110
1112
1106
1114
1100
1104
乾燥機
光固化站
金屬油墨浴
纖維收線軸
1116
1102
纖維線軸

圖11

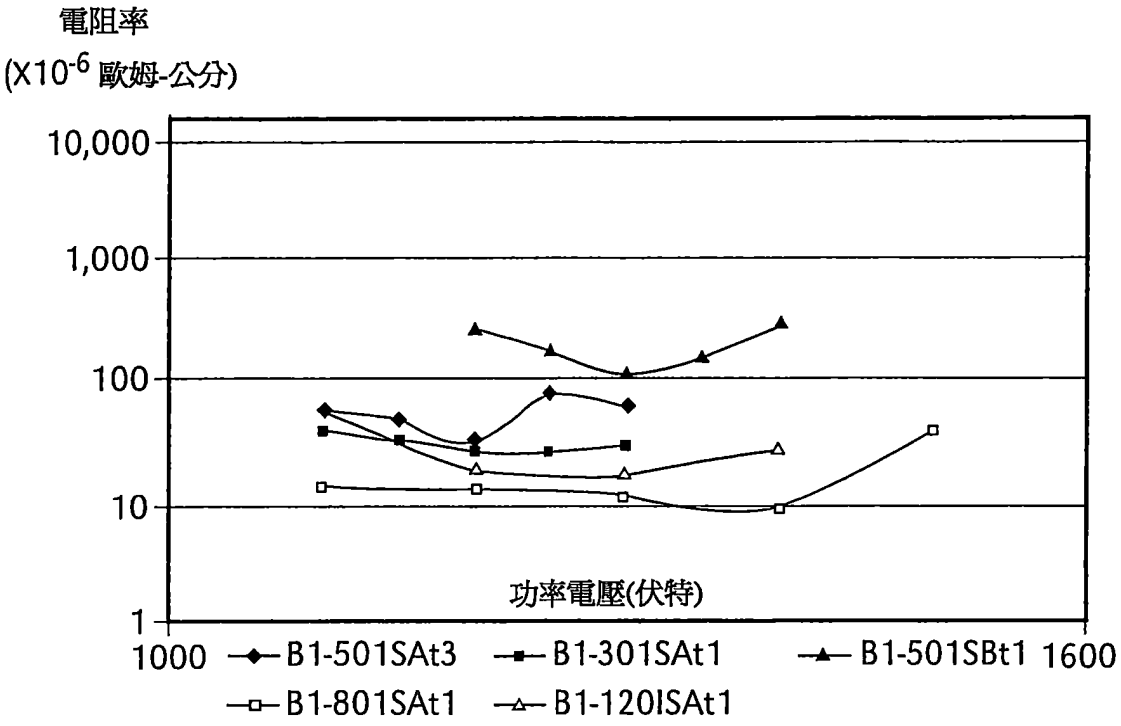

電阻率
(X10-6 歐姆-公分)
10,000
1,000
100
10
1
功率電壓(伏特)
1000
1600
B1-501SAt3
B1-301SAt1
B1-501SBt1
B1-801SAt1
B1-120ISAt1

圖12

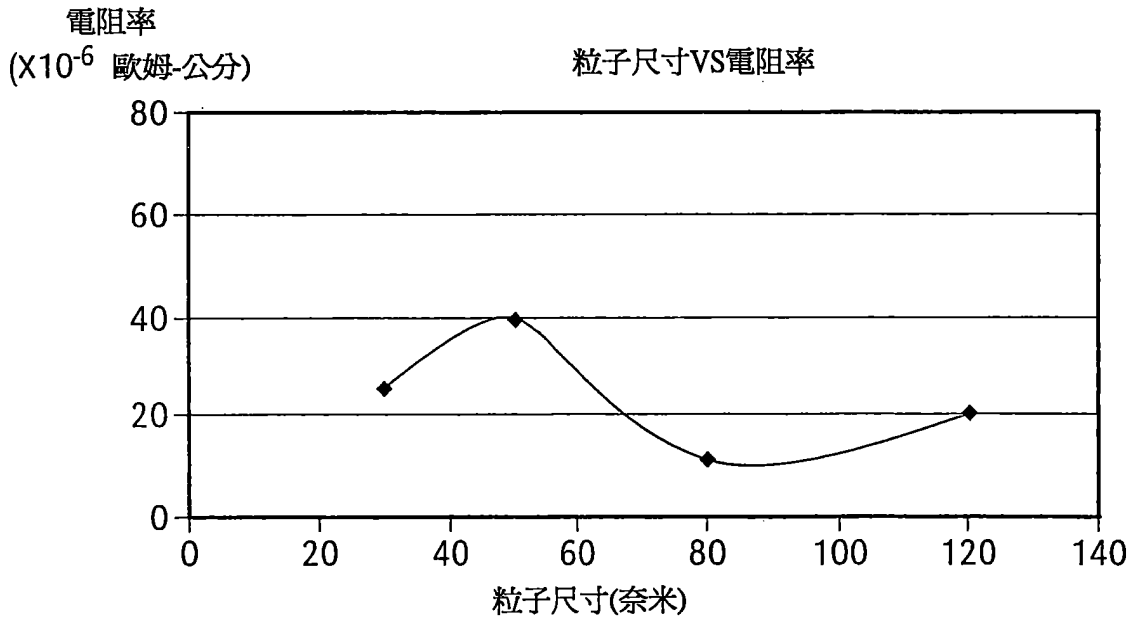

電阻率
(X10-6 歐姆-公分)
粒子尺寸VS電阻率
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
粒子尺寸(奈米)

圖13

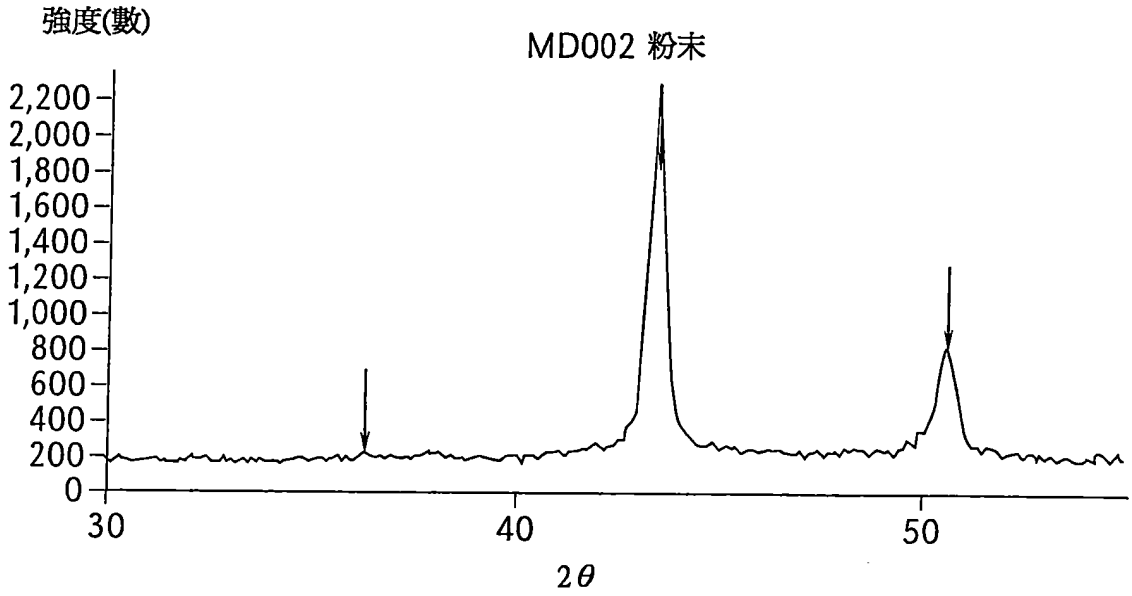

強度(數)
MD002 粉末
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

圖14

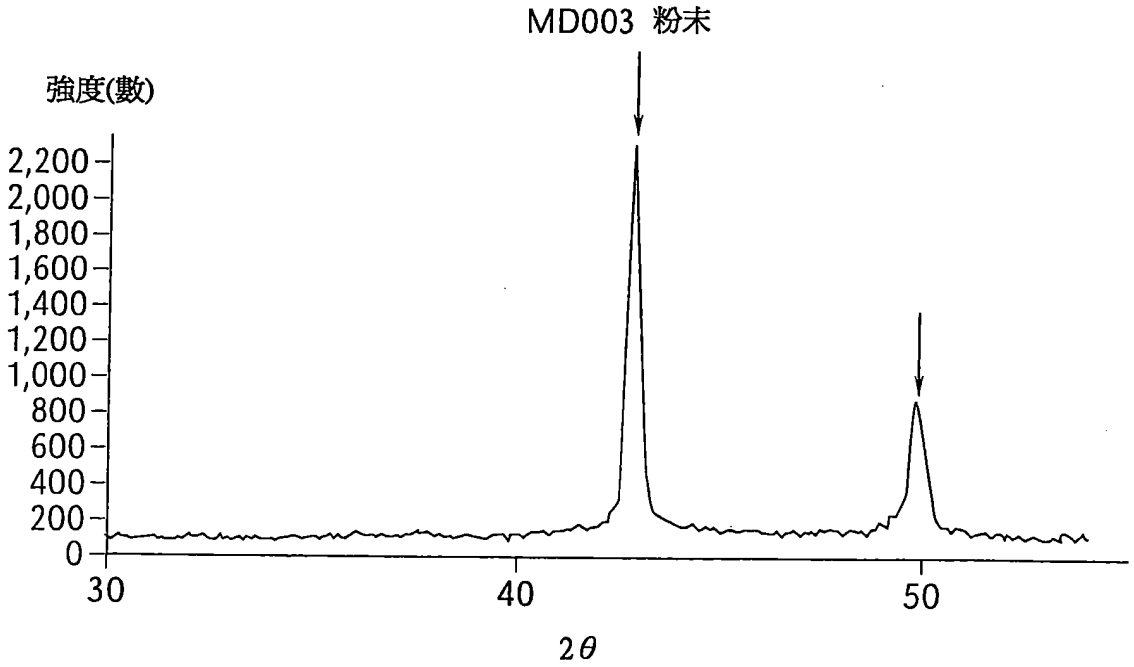

MD003 粉末
強度(數)
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

圖15

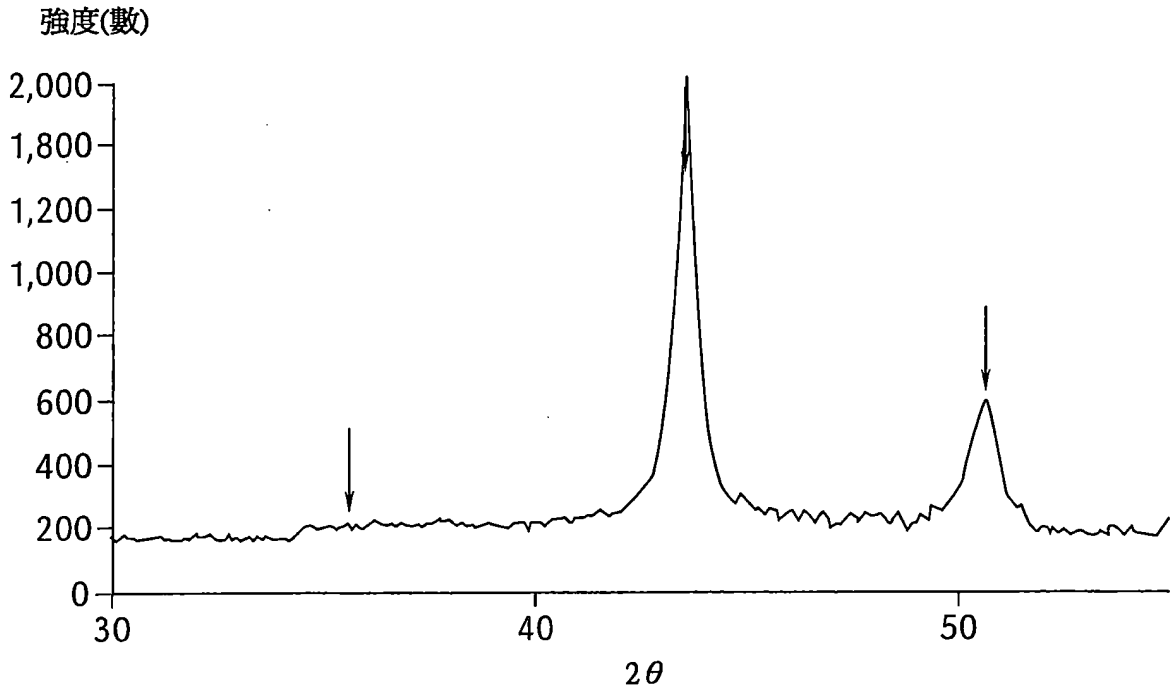

強度(數)
2,000
1,800
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

圖16

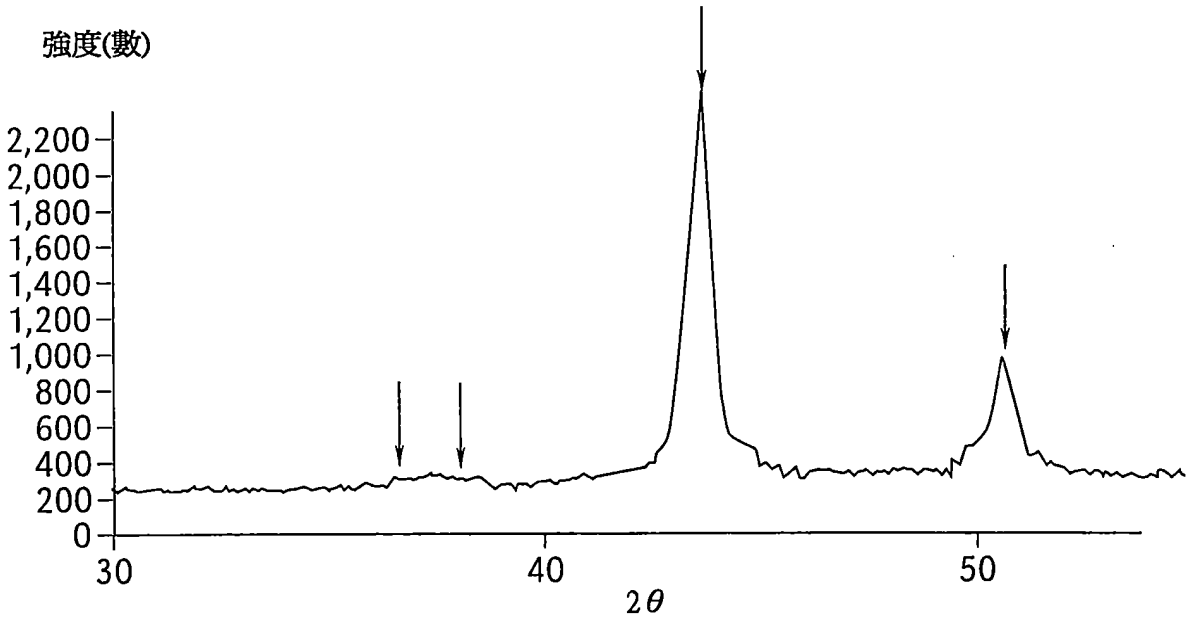
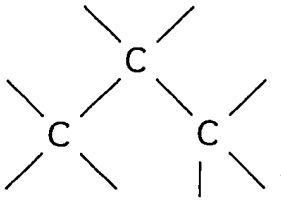

強度(數)
2,200
2,000
1,800
1,600
1,400
1,200
1,000
800
600
400
200
0
30
40
50
2θ

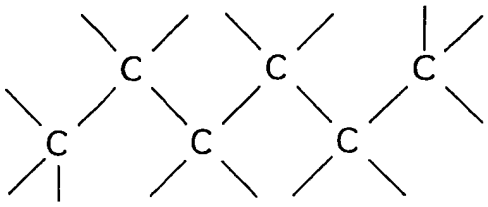
圖17

$CH_3CH_2CH_3$



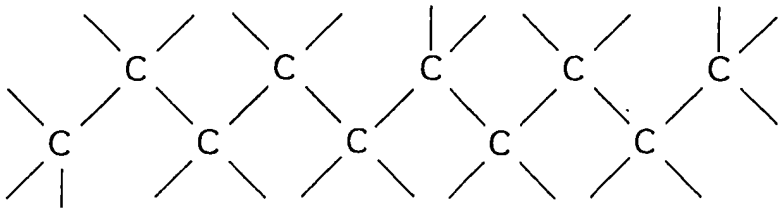
丙烷

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$



己烷

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$



癸烷

圖18

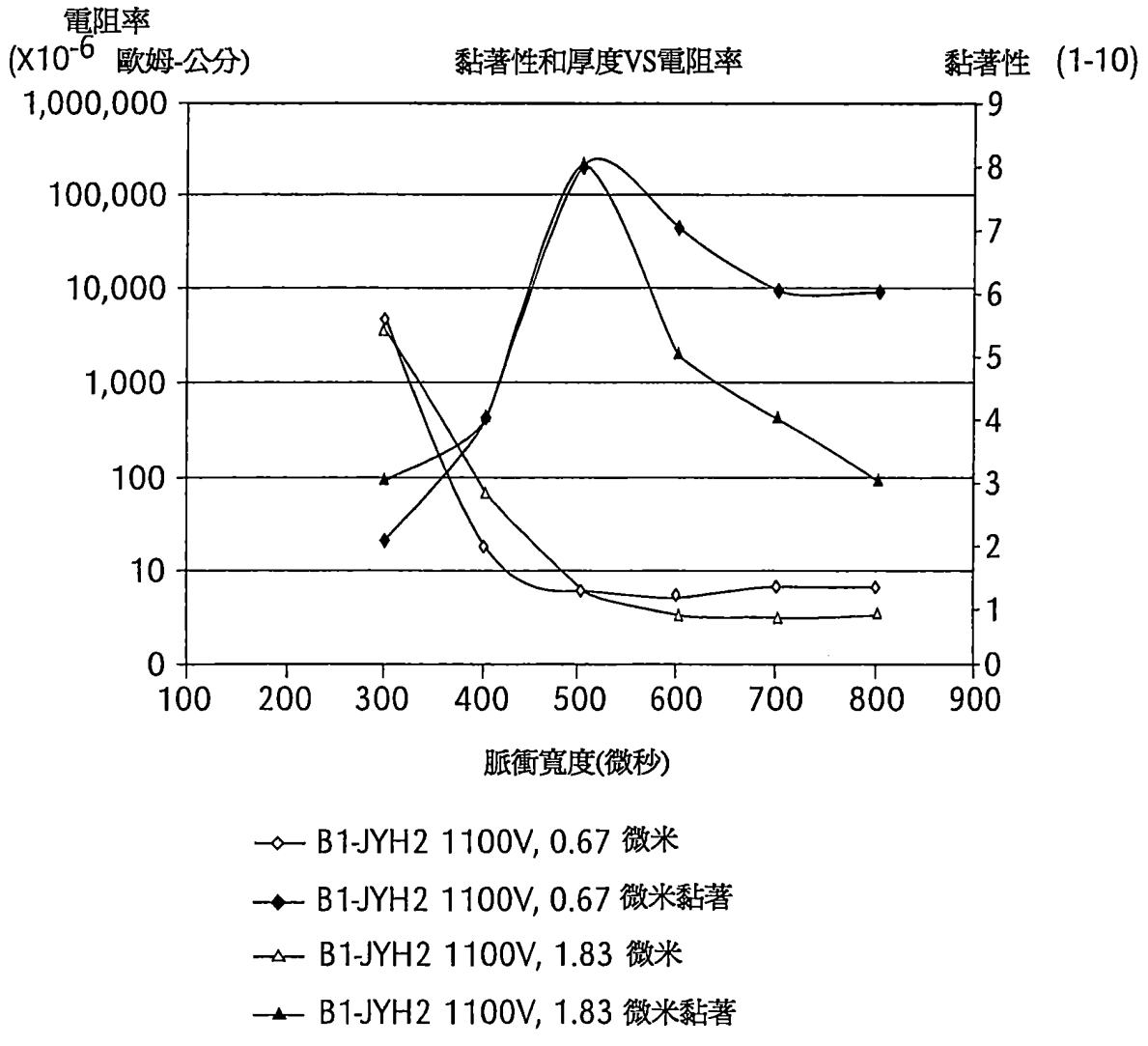

電阻率
(X10-6 歐姆-公分)
黏著性和厚度VS電阻率
黏著性 (1-10)
1,000,000
100,000
10,000
1,000
100
10
0
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
脈衝寬度(微秒)
B1-JYH2 1100V, 0.67 微米
B1-JYH2 1100V, 0.67 微米黏著
B1-JYH2 1100V, 1.83 微米
B1-JYH2 1100V, 1.83 微米黏著

圖19

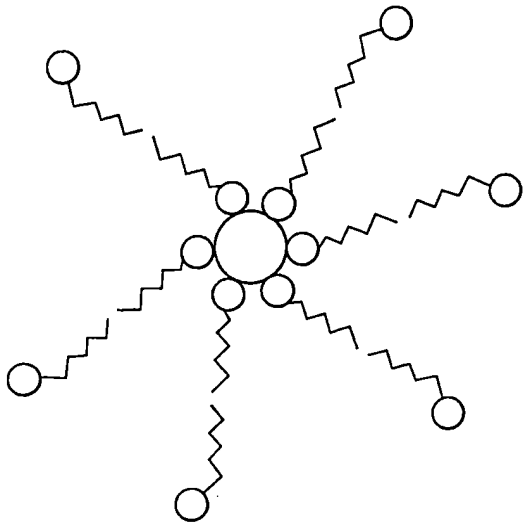


圖20

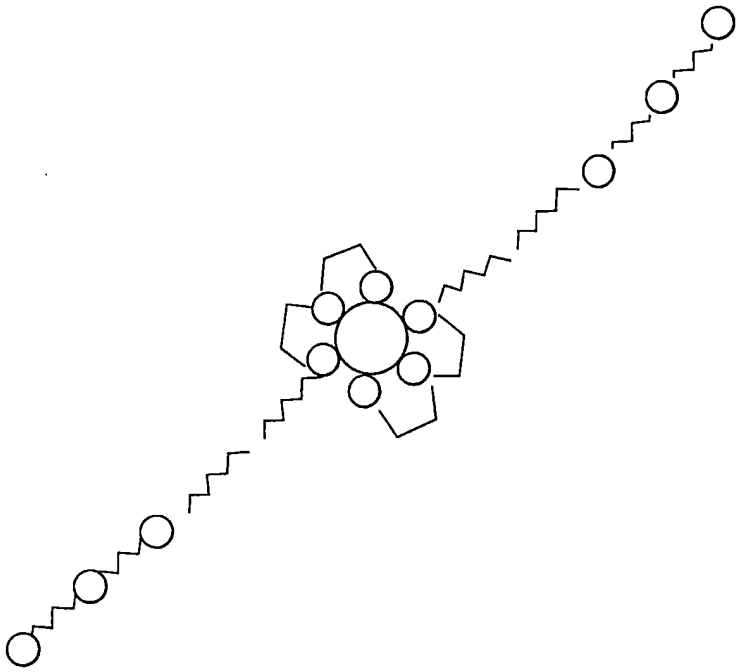


圖21

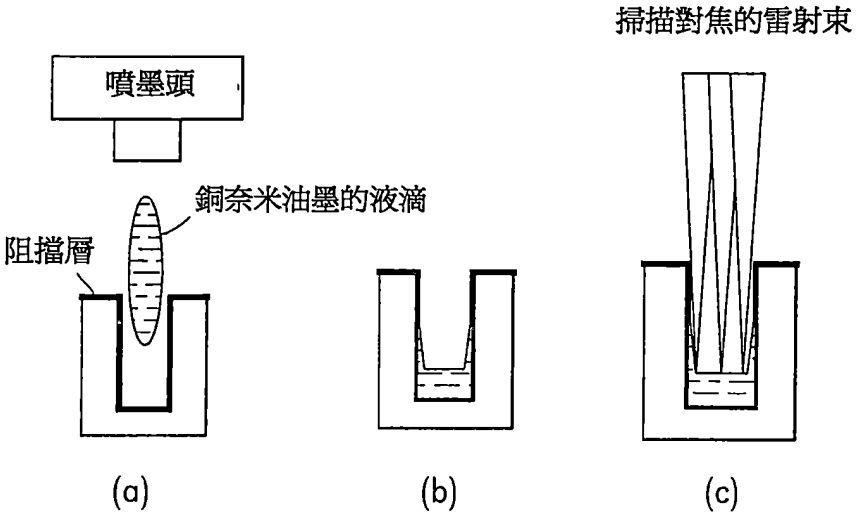


圖22

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：系統

102：基板

104：印刷裝置

106：儲存隔室

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

第 104114062 號　　民國 105 年 11 月 8 日修正本

申請專利範圍

1. 一種可固化以形成導體的油墨，其中該油墨包含：

包含一或多種含氧的有機化合物之載劑；

銅奈米粒子；和

具有 4 至 12 個碳原子之中等鏈長的脂族醇，其中該中等鏈長的脂族醇係非聚合性醇，

其中該油墨不包含黏合劑，及

其中該中等鏈長的脂族醇含量爲該油墨中的有機液體之約 30 重量%至約 96 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該中等鏈長的脂族醇係 2-辛醇。

3. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該中等鏈長的脂族醇的黏度超過該載劑的黏度。

4. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該中等鏈長的脂族醇的介電常數超過該載劑的介電常數。

5. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其進一步包含分散劑，其中該分散劑含量爲該油墨之 0.5 重量%至 20 重量%。

6. 如申請專利範圍第 5 項之油墨，其中該分散劑的濃度經選擇以使該分散劑的頭端基團對該奈米粒子形成單層覆蓋。

7. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該銅奈米粒子包含氧化銅。

8. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該銅奈米粒子含量爲該油墨之約 40 重量%至約 60 重量%。

9. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該載劑的沸點低於 150℃。

10. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該醇具有一特徵，且該特徵的值超過該載劑的值，其中該特徵是選自黏度和介電常數。

11. 如申請專利範圍第 1 項之油墨，其中該奈米粒子的黏聚物的直徑小於 1000 奈米。

12. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之油墨，其中該分散劑具有可以與該奈米粒子化學相容的頭端基團，及可以與該載劑化學相容的尾端基團。

13. 一種自金屬油墨形成導體之方法，該方法包含：

令該金屬油墨沉積在基板上而在該基板上形成油墨層，其中該油墨包含：

包含一或多種含氧的有機化合物之載劑；

銅奈米粒子；和

具有 4 至 12 個碳原子之中等鏈長的脂族醇；及

令該金屬油墨固化而在該基板上形成導體，

其中該銅粒子係藉由在其表面上的氧化物層加以鈍化。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該油墨實質上沒有直徑大於約 10 微米之該奈米粒子的黏聚物。

15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該中等鏈

長的脂族醇係 2-辛醇。

16. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該油墨進一步包含分散劑，其中該分散劑的濃度經選擇以使該分散劑的頭端基團對該奈米粒子形成單層覆蓋。

17. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該導體的電阻率低於約 10 微歐姆-公分。

18. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該醇具有一特徵，且該特徵的值超過該載劑的值，其中該特徵是選自黏度和介電常數。

19. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該令導電性金屬油墨固化而在基板上形成導體的步驟另外包括使沉積的油墨層光燒結之步驟。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該銅奈米粒子包含氧化銅。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該令導電性金屬油墨固化而在基板上形成導體的步驟另外包括使氧化銅光還原成銅之步驟。

22. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該醇的黏度超過該載劑的黏度。

23. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該醇的介電常數超過該載劑的介電常數。

24. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該油墨不包含黏合劑。